

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Estudo e Desenvolvimento de Tecnologias
Para o Tratamento de Águas***

Tese de Mestrado

de

Ana Rita Santos Ferreira Dias Campos

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Sysadvance - Sistemas de Engenharia, S.A.



Orientador na FEUP: Professor Doutor Adélio Mendes

Orientador na Sysadvance: Doutor Patrick Bárcia



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

março de 2015

Agradecimentos

Ao meu orientador da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Professor Doutor Adélio Mendes, pela oportunidade única de poder aplicar conhecimentos e competências adquiridas ao longo do curso, por toda a ajuda e apoio que me deu.

Ao meu orientador da Sysadvance, Doutor Patrick Bárcia, pelo acompanhamento, paciência, disponibilidade, ensinamentos e sugestões, e por me ter guiado nesta etapa final do meu percurso académico.

A todo o pessoal da Sysadvance por terem ajudado na minha integração na empresa, em especial aos Engenheiros Carlos Gonçalves, Filipe Barbeiro e Isabel Machado. Ao Sérgio Monteiro e à Margarida Ferreira, por todo o apoio e motivação que me deram. À La-Salete Carvalho pela consideração, preocupação e amizade.

Um agradecimento especial aos meus companheiros do I&D, Danielson Pina e Diogo Afonso, por me ouvirem e auxiliarem nos momentos de cansaço e desânimo, e por me ajudarem na instalação da unidade de oxigenação que desenvolvi. Ao André Costa, ao Hélder Claro, ao Cláudio Leite e ao Ricardo Brandão pela ajuda e partilha de conhecimentos relativos com a parte produtiva da empresa. Ao Manuel Ribeiro por me apoiar e fazer sorrir nos momentos mais complicados.

Aos meus amigos e colegas de curso, pois sem eles esta caminhada teria sido mais difícil.

Aos meus pais por me terem incentivado a ser sempre melhor e a crescer como pessoa. À minha irmã e ao meu cunhado pelo apoio e confiança no meu percurso académico.

À minha avó pelo carinho. Ao meu avô que sempre será a estrela que me guia...

Ao meu namorado por todo o carinho, atenção e pela presença constante em momentos de conversas, sorrisos e lágrimas.

Resumo

O oxigénio existente na atmosfera terrestre é o elemento mais importante da vida pois participa de maneira relevante no ciclo energético dos seres vivos. O nível de oxigénio dissolvido num meio aquático é um indicador de qualidade da água fundamental para o metabolismo respiratório da maioria dos organismos.

Nas estações de tratamento de águas, a insuficiência de oxigénio dissolvido faz com que os microrganismos não degradem eficazmente a matéria orgânica, levando ao aparecimento de sulfureto de hidrogénio na água residual. O H_2S é o composto responsável pelo mau odor das águas estagnadas e pela corrosão das condutas das estações de águas residuais. Devido às condições anaeróbias serem precursoras da formação de H_2S , a solução mais adequada é criar condições aeróbias.

Neste contexto, foram projetados e construídos dois equipamentos que têm em vista a oxigenação das águas: o cone de oxigenação e a membrana plana. Ambos os equipamentos permitem uma maior dissolução de oxigénio na água, um à escala industrial e outro à escala laboratorial, respetivamente.

O sistema provido de cone de oxigenação funciona por bombagem de uma corrente de água secundária para o interior do cone, onde é adicionado oxigénio proveniente de um VSA. A turbulência gerada no interior do cone faz com que o aumento do oxigénio na água seja de aproximadamente 88 %. A membrana plana possibilita a transferência do oxigénio para a água através de uma área interfacial conhecida, que se traduz num aumento do oxigénio de cerca de 62 %.

Os resultados obtidos pelo sistema do cone de oxigenação, quando comparados com a injeção direta de oxigénio na conduta, demonstram que o sistema projetado permite reduzir o caudal de oxigénio para mais de metade, o que representa uma economia de consumo energético. O consumo energético extra da bomba de água é compensado na totalidade pela redução do consumo energético com a produção do oxigénio.

O módulo de membrana construído torna possível a extrapolação para um módulo maior, indicado para o uso industrial, que permita o tratamento de caudais maiores de água com maiores quantidades de oxigénio injetado.

Palavras Chave:

Oxigénio dissolvido, H_2S , Tratamento de águas,

Cone de oxigenação, Membrana plana

Abstract

The oxygen in the Earth's atmosphere is the most important element for life because it participates in the most relevant way in the energetic cycle of every life form. The dissolved oxygen level in the aquatic environment is a critical indicator of the water's quality for the metabolism of the majority of the organisms.

In the wastewater treatment stations, the lack of dissolved oxygen results in an inefficient process of the organic matter by the micro organisms, leading to the appearance of hydrogen sulphide on the residual waters. This compound is the responsible for odor in the stagnant waters and for the corrosion of the residual waters station's pipes. Due to the anaerobic conditions being responsible for the appearance of H_2S it is necessary to create aerobic conditions.

In this context, two equipments were design and manufactured with the purpose of leveling up the concentration of oxygen in water: the oxygenation cone and the flat sheet membrane. Both of these equipments allow higher oxygen dissolution, one in industrial scale and the other in a laboratorial scale, respectively.

The oxygenation cone system works by pumping a secondary flow of water into a cone shaped vessel where it's added oxygen from a VSA. The high turbulence inside the cone results in an increase of 88 % of the oxygen in the water. The flat sheet membrane makes possible to transfer oxygen through a known interfacial area, raising the oxygen concentration in the water by 62 %.

The data collected by the oxygenation cone when compared with the direct injection of oxygen in the pipe, demonstrates that this system allows us to reduce the oxygen flow by half of the original flow. The additional energy consumption of the water pump is totally compensated by the reduction in the production cost of oxygen.

The flat sheet module makes possible to project a larger module, indicated for the industrial use, which allows the treatment of larger water flows with higher quantities of injected oxygen.

Key Words:

Dissolved oxygen, H_2S , Wastewater treatment

Oxygenation cone, Flat sheet membrane

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e apresentação do projeto	1
1.2	Apresentação da empresa	3
1.3	Contributos do trabalho	4
1.4	Organização da Tese	5
2	Estado da Arte	6
2.1	Transferência de oxigénio para a água	6
2.1.1	Arejamento.....	6
2.1.2	Oxigenação	6
2.2	Métodos de fornecimento de oxigénio.....	7
2.2.1	Separação por membranas	7
2.2.2	Destilação criogénica.....	8
2.2.3	Processos cíclicos de adsorção em leito fixo (PSA, VSA)	9
2.3	Métodos de transferência de oxigénio	10
2.3.1	Cone de oxigenação (Speece cone)	11
2.3.2	Oxigenadores <i>low head</i>	11
2.3.3	<i>U-tube</i>	11
2.3.4	Colunas de enchimento pressurizadas.....	12
2.3.5	Difusores.....	12
2.3.6	Injetores	12
2.4	Levantamento de patentes - transferência de oxigénio para a água	12
2.4.1	Tanques de oxigenação	13
2.4.2	Membranas	14
3	Transferência de Massa.....	16
3.1	Processos de transferência de massa	16
3.1.1	Transferência de massa por difusão molecular	16
3.1.2	Transferência de massa por convecção	16
3.1.3	Teoria do filme	17

3.2	Transferência de massa gás-líquido	18
3.3	Cone de oxigenação	19
3.4	Membrana plana.....	20
4	Descrição Técnica.....	23
4.1	Necessidades de oxigénio nas condutas de água residual.....	23
4.2	Dimensionamento dos equipamentos	24
4.2.1	Cone de oxigenação	24
4.2.2	Membrana plana.....	28
4.3	Funcionamento	28
4.3.1	Cone de oxigenação	28
4.3.2	Membrana plana.....	31
5	Resultados e Discussão.....	32
5.1	Cone de oxigenação	32
5.1.1	Determinação das necessidades de OD.....	33
5.1.2	Medições de OD.....	34
5.1.3	Determinação dos tempos de passagem	35
5.1.4	Curvas de decaimento.....	37
5.2	Membrana plana.....	40
5.2.1	Determinação do fluxo molar de oxigénio	41
5.2.2	Dimensionamento de um módulo de membranas maior	42
6	Conclusões	44
6.1	Objetivos realizados.....	45
6.2	Outros trabalhos realizados.....	45
6.3	Limitações e trabalho futuro	45
Anexo 1	Especificações da bomba de água.....	51
Anexo 2	Especificações do eléctrodo de OD	52
Anexo 3	Necessidades de oxigénio na conduta.....	53
Anexo 4	Medições de OD efetuadas	54
Anexo 5	Cálculos relativos ao sistema de oxigenação.....	55

Anexo 6	Cálculos relativos à membrana plana	56
----------------	--	-----------

Índice de Figuras

<i>Figura 1 Composição do ar atmosférico (adaptada de [1]).</i>	1
<i>Figura 2 Ciclo diurno do oxigénio (adaptada de [6]).</i>	2
<i>Figura 3 Unidades PSA da Sysadvance (adaptada de [9]).</i>	4
<i>Figura 4 Separação por membrana dos componentes do ar (adaptada de [14]).</i>	8
<i>Figura 5 Etapas do processo da destilação criogénica.</i>	8
<i>Figura 6 Funcionamento de um PSA convencional (adaptada de [19]).</i>	9
<i>Figura 7 Cone de oxigenação (adaptada de [10]).</i>	11
<i>Figura 8 Oxigenador low head (adaptada de [10]).</i>	11
<i>Figura 9 U-tube (adaptada de [10]).</i>	11
<i>Figura 10 Injetor de Venturi (adaptada de [27]).</i>	12
<i>Figura 11 Gradiente de concentração na interface gás-líquido.</i>	17
<i>Figura 12 Forças exercidas na bolha ao percorrer o cone de oxigenação.</i>	24
<i>Figura 13 Determinação da distância que a bolha percorre dentro do cone de oxigenação.</i>	26
<i>Figura 14 Instalação do sistema de super oxigenação.</i>	27
<i>Figura 15 Membrana plana.</i>	28
<i>Figura 16 Sistema de super oxigenação projetado.</i>	29
<i>Figura 17 Representação esquemática das medições de OD realizadas na SIMRIA.</i>	30
<i>Figura 18 Representação esquemática do funcionamento da membrana plana.</i>	31
<i>Figura 19 Medição de OD das amostras retiradas de água residual.</i>	32
<i>Figura 20 Medições de OD realizadas na água residual para os diferentes caudais de oxigénio.</i>	34
<i>Figura 21 Variação do OD na água residual com o caudal de oxigénio injetado.</i>	35
<i>Figura 22 Curvas de decaimento dos três caudais de oxigénio injetado.</i>	37
<i>Figura 23 Trajeto da água residual desde a EE até à ETAR.</i>	38
<i>Figura 24 Caudais de oxigénio necessários para a diferença de OD de $6,36 \text{ mg L}^{-1}$.</i>	39
<i>Figura 25 Diferença de OD entre a corrente de água de entrada e saída do módulo de membranas em função da velocidade de água de alimentação.</i>	41

<i>Figura 26 Fluxos molares de oxigénio em função da velocidade de líquido.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 27 Módulo de membrana de fibras ocas de PTFE, MK12-1000.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 28 Curva caraterística da bomba de água do sistema de oxigenação.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 29 Determinação das necessidades de oxigénio para condutas de água residual.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 30 Eficiência global dos dois métodos de oxigenação.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 31 Cálculos relativos ao módulo de membrana plana.</i>	<i>56</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 Caraterísticas do módulo de membranas de fibras ocas.</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 2 Caraterísticas da bomba de água utilizada.</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 3 Caraterísticas do medidor e eléctrodo de OD utilizados.</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 4 Medições de OD realizadas na SIMRIA.</i>	<i>54</i>

Notação e Glossário

Q	Caudal	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
C_D	Coeficiente de arrasto	
k_M	Coeficiente de transferência de massa da membrana	m s^{-1}
K_{OV}	Coeficiente global de transferência de massa na membrana	m s^{-1}
l	Comprimento do módulo de membranas	m
L	Comprimento	m
$C_{\text{O}_2}^{\text{int}}$	Concentração de oxigénio na interface	mol m^{-3}
$C_{L,z}$	Concentração de oxigénio no líquido a uma distância axial z	mol m^{-3}
$C_{\text{O}_2}^{\text{bulk}}$	Concentração de oxigénio no seio do líquido	mol m^{-3}
g	Constante de aceleração gravítica	m s^{-2}
d_h	Diâmetro hidráulico da membrana plana	m
$D_{\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}}$	Difusividade do oxigénio na água	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
h	Distância percorrida pela partícula	m
F_{arrasto}	Força de arrasto de uma partícula	N
I	Impulsão	N
w	Largura do módulo de membranas	m
Re	Número adimensional de Reynolds	
Sc	Número adimensional de Schmidt	
Sh	Número adimensional de Sherwood	
OD	Oxigénio Dissolvido	mg L^{-1}
P	Peso	N
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	Peso molecular da água	g mol^{-1}
P_{permeado}	Pressão do oxigénio na corrente de permeado	atm
R	Raio	m
r_{bolha}	Raio da bolha	m
T	Temperatura absoluta	K
t	Tempo de passagem pelo sistema	s
ΔOD	Variação da quantidade de oxigénio dissolvido	mg L^{-1}
v	Velocidade	m s^{-1}
V	Volume	m^3
V_{O_2}	Volume molar do oxigénio	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{mol}^{-1}$

Letras gregas

θ	Ângulo	$^\circ$
ρ	Densidade	kg m^{-3}
$\varepsilon_{\text{global}}$	Eficiência global	$\%$
$\varepsilon_{\text{injeção}}$	Eficiência de injeção	$\%$
$\Psi_{\text{H}_2\text{O}}$	Parâmetro de associação da água	
μ	Viscosidade do líquido	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$

Índices

H ₂ O	Água
i	Contador
z	Distância axial
entrada	Entrada
f	Final
int	Interface
L	Líquido
min	Mínimo
O ₂	Oxigénio
saída	Saída

Lista de Siglas

ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
EE	Estação Elevatória
OD	Oxigénio Dissolvido
ORP	Potencial de Oxidação Redução
PSA	Pressure Swing Adsorption
THR	Tempo de Retenção Hidráulica
VPSA	Vacuum and Pressure Swing Adsorption
VSA	Vacuum Swing Adsorption

1 Introdução

1.1 Enquadramento e apresentação do projeto

A atmosfera, camada gasosa que envolve a Terra, é composta por diversos gases, vapores, microrganismos e outras partículas. Como se pode ver pela Figura 1, o ar é composto principalmente por azoto, oxigénio e árgon, e por outros gases que incluem os gases responsáveis pelo efeito de estufa, tais como dióxido de carbono, metano, óxido de azoto, ozono e vapor de água. [1]

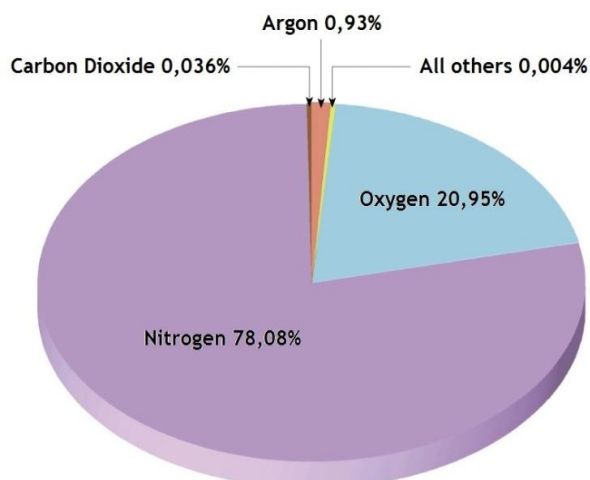


Figura 1 Composição do ar atmosférico
(adaptada de [1]).

O oxigénio, O_2 , representa aproximadamente 21 % da composição da atmosfera terrestre, e é o elemento mais importante da vida pois participa de maneira relevante no ciclo energético dos seres vivos.

A quantidade de oxigénio existente na água permite avaliar a sua qualidade e é fundamental no metabolismo de todos os organismos aeróbios.

Embora o ambiente aquático seja um sistema complexo, que é influenciado por diversos fatores que caracterizam a qualidade da água, apenas alguns destes desempenham um papel decisivo. Os parâmetros críticos são a temperatura, os sólidos suspensos, o oxigénio dissolvido (OD), a amónia, os nitritos, o dióxido de carbono e a alcalinidade. No entanto, o OD é o parâmetro mais importante e crítico que exige uma monitorização contínua em sistemas de piscicultura. [2-4]

O oxigénio é um gás com uma baixa solubilidade em água, que varia em função da temperatura, da pressão e da salinidade existente nessa massa de água. Para temperaturas baixas e pressões elevadas é possível dissolver mais oxigénio na água. A presença de sais minerais na água faz com que a solubilidade do oxigénio diminua.

A distribuição do oxigénio faz-se através do equilíbrio entre as entradas, provenientes da difusão direta da atmosfera, do vento, das ondas e da fotossíntese, e as perdas, devidas às oxidações químicas e ao consumo pelos seres vivos. O oxigénio derivado da fotossíntese é produzido durante o dia através da incidência da luz solar nas plantas existentes na água.

Os níveis de oxigénio descem durante a noite devido à respiração das plantas e dos animais, uma vez que apenas existe consumo e não há produção. Estas mudanças previsíveis do OD que

ocorrem em ciclos de 24 horas encontram-se representadas na Figura 2, e são chamadas de ciclo diurno do oxigénio. [5]

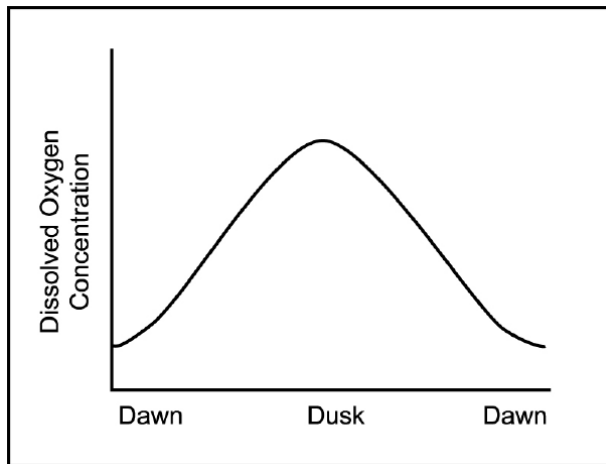


Figura 2 Ciclo diurno do oxigénio (adaptada de [6]).

O número de peixes que morre durante o ciclo diurno é determinado pelo decréscimo da quantidade de OD e pelo período de tempo durante o qual permanece baixa. Nestas condições, usualmente os peixes maiores são mais afetados do que os peixes mais pequenos.

Em dias nublados, a fraca intensidade da luz que atinge as águas superficiais resulta numa diminuição acentuada da produção de oxigénio a partir da fotossíntese. As águas

profundas encontram-se desprovidas de OD, uma vez que a fotossíntese só ocorre com o auxílio da luz solar. Nos meses de Verão também se verifica um decréscimo dos níveis de OD, uma vez que o oxigénio se dissolve menos em águas mais quentes.

Uma concentração de 5 mg L^{-1} é recomendada para um crescimento saudável dos peixes. Para valores compreendidos entre 2 a 4 mg L^{-1} , a maioria das espécies de peixes ficam afetadas, apresentando atrasos no crescimento, doenças e mortalidade, o que resulta numa redução da produtividade dos aquíferos. No entanto, elevadas quantidades de OD também podem provocar a morte dos peixes por embolia pulmonar. [5]

Para baixas quantidades de OD o ambiente é também instável para os microrganismos que morrem devido às condições anaeróbias. Isto faz com que a matéria orgânica não seja totalmente degradada. Em casos extremos, e quando existe excesso de matéria orgânica, todo o oxigénio é consumido e a água torna-se anóxica. Estas condições provocam a morte da maioria dos organismos aquáticos e levam ao aparecimento de mau cheiro da água. [6]

O sulfureto de hidrogénio, H_2S , é responsável pelos problemas de odor das águas estagnadas ou residuais, e forma-se a partir da degradação natural de compostos de origem orgânica, que apresentam o elemento enxofre na sua composição. Este gás incolor é extremamente tóxico e corrosivo. [7] A adição de oxigénio na água é um tratamento comumente usado para a remoção de odores.

Com a simples adição de ar verifica-se uma deficiência dos níveis de OD face aos consumos dos organismos aquáticos. Torna-se portanto vantajoso aumentar a quantidade de oxigénio nas águas de piscicultura, para fomentar o crescimento e a produtividade, e nas águas de estações de tratamento, para que os microrganismos consigam facilmente deteriorar a

matéria orgânica levando ao desenvolvimento da fauna e da flora aquática. A injeção de oxigénio puro pode ser feita através de garrafas pressurizadas ou de instalações com geração no próprio local.

Atualmente têm surgido técnicas mais eficazes, que consistem em passar parte do efluente por um reservatório secundário, onde é adicionado oxigénio, e devolver essa corrente de água à corrente principal. A utilização de um tanque de menor dimensão para tratar parte da água leva a uma redução do consumo de oxigénio, uma vez que este não consegue escapar do tanque sob a forma gasosa, prolongando o contacto entre o gás e a água até à sua quase completa dissolução. Ao adicionar a água com níveis de OD superiores à corrente principal, verifica-se a existência de turbulência, que faz com que a água rica em OD se misture mais eficazmente com a corrente de água principal.

Surge então este projeto de dissertação, que tem como objetivo a projeção e a construção de um sistema para oxigenação de águas, provido de um tanque com geometria cónica, onde juntamente com a corrente de água a tratar será inserida uma corrente enriquecida de oxigénio proveniente de um VSA. Pretende-se que este sistema seja economicamente mais viável do que os atualmente existentes e que se adeque ao setor da piscicultura e do tratamento de águas.

Ainda com vista à oxigenação de águas, foi desenvolvido um sistema à escala laboratorial, constituído por uma membrana plana hidrofóbica e permeável ao oxigénio, constituída de politetrafluoretileno, PTFE. Pretende-se que com a construção deste módulo seja possível extrapolar as dimensões de uma membrana para aplicações industriais, o que irá permitir a comparação das duas tecnologias.

1.2 Apresentação da empresa

A Sysadvance, Sistemas de Engenharia, S.A., é uma empresa especializada na área da tecnologia industrial e da integração de sistemas avançados de separação de gases. A forte ligação científica com os laboratórios da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, instituição com 30 anos de experiência na tecnologia de separação de gases, permite oferecer produtos e soluções que proporcionam vantagens competitivas aos clientes.

A empresa oferece soluções no campo da indústria farmacêutica, aviação civil, indústria de componentes eletrónicos, indústria de alumínio, metalomecânica, indústria automóvel, pós-venda automóvel, indústria alimentar, serviços para a indústria, bens de equipamento, laboratorial e médico. [8]

A Sysadvance encontra-se devidamente acreditada pela SGS UK de acordo com as normas ISO 13485 e a ISO 9001, que lhe permite fornecer sistemas de geração de oxigénio médico. Para além destas duas certificações, também é acreditada de acordo com a norma ISO 10083, que lhe permite fornecer hospitais com gases medicinais através de uma rede de distribuição, a partir das suas unidades de produção de oxigénio. [9]



Figura 3 Unidades PSA da Sysadvance (adaptada de [9]).

A Sysadvance é o maior fabricante ibérico de sistemas de produção de azoto e oxigénio por Pressure Swing Adsorption (PSA), e assume uma posição de destaque no top europeu dos 10 maiores fabricantes deste género de sistemas. O seu mais recente projeto foi a instalação e o arranque da primeira unidade de *upgrading* de biogás, Methagen, na Dinamarca, em 2013, que tem a capacidade de produzir biometano com uma pureza superior a 98 % de CH₄.

As instalações da empresa estão localizadas na zona industrial da Maia, onde possui uma infraestrutura com 2000 m², constituída por zonas de escritório e de produção de equipamentos.

1.3 Contributos do trabalho

No âmbito desta dissertação foi criado um novo produto pronto a ser lançado no mercado para o tratamento de águas - OxyCone. A unidade desenvolvida durante a dissertação encontra-se atualmente em período de testes na SIMRIA, havendo já empresas interessadas neste produto.

O sistema de oxigenação desenvolvido é direcionado para estações de tratamento de águas e para pisciculturas, visto que com a sua utilização é possível reduzir os custos de produção do oxigénio, uma vez que permite uma redução dos caudais injetados do O₂ para as mesmas

necessidades de OD das águas. Uma outra vantagem deste equipamento é que pode ser utilizado num outro mercado de tecnologias, onde o oxigénio líquido é mais competitivo.

A Sysadvance conta, a partir de agora, com um novo produto a adicionar ao seu portfólio, que pode ser acoplado aos sistemas de produção de oxigénio.

A membrana plana desenvolvida teve como objetivo principal extrapolar as dimensões de um módulo adequado para o tratamento de caudais maiores, que futuramente pode ser adaptado a aplicações industriais de tratamento e oxigenação de águas.

1.4 Organização da Tese

A presente dissertação está organizada do seguinte modo:

- **Capítulo 2 - Estado da Arte:** neste capítulo irão ser resumidos os métodos de transferência e de fornecimento do oxigénio puro. Será também apresentado um levantamento de patentes das duas tecnologias utilizadas.
- **Capítulo 3 - Transferência de Massa:** serão abordados os modelos teóricos de transferência de massa para os dois sistemas em questão.
- **Capítulo 4 - Descrição Técnica:** nesta secção é descrito o dimensionamento e funcionamento de cada uma das instalações experimentais construídas.
- **Capítulo 5 - Resultados e Discussão:** serão apresentados e discutidos neste capítulo os principais resultados obtidos para os dois métodos de oxigenação de águas.
- **Capítulo 6 - Conclusões:** serão expostas as principais conclusões obtidas através da análise dos resultados. É também efetuada uma análise às limitações encontradas aquando o funcionamento e instalação das duas tecnologias, e serão registadas algumas propostas de trabalho a realizar no futuro.

2 Estado da Arte

2.1 Transferência de oxigénio para a água

Como referido anteriormente, o OD é um dos principais parâmetros na definição da qualidade da água. Não são apenas os peixes e outros animais aquáticos que precisam de oxigénio, mas também as bactérias aeróbias que decompõem a matéria orgânica. Quando as concentrações de oxigénio se tornam baixas, as condições anóxicas podem desenvolver uma diminuição da capacidade da massa de água para manter a vida. É possível aumentar o oxigénio das águas recorrendo a duas técnicas: o arejamento e a oxigenação.

2.1.1 Arejamento

Nas estações de tratamento de águas ou em águas estagnadas, o arejamento é, na maioria das vezes, a primeira técnica a ser utilizada. O arejamento promove o contacto entre a água e o ar próximo da superfície, através da introdução de partículas de ar, e pode fazer-se de forma natural ou mecânica, através de dispositivos colocados na superfície da água.

O arejamento natural é conseguido através das ondas e do vento. Também pode ser conseguido através da entrada de um fluxo de água, proveniente de cascatas, chuvas ou até mesmo de inundações. A fotossíntese das plantas aquáticas também permite transferir oxigénio para a água. [9]

O arejamento à superfície pode ser conseguido através da agitação da superfície, a partir de uma fonte ou dispositivo de pulverização. Os dispositivos mais usados são os arejadores de superfície flutuantes e os arejadores de pás. O arejamento também pode ser efetuado através de difusores, que passam pela injeção de ar na parte inferior da massa de água, e ainda a partir de *blowers* que injetam o ar a baixa pressão na água. Acoplado a este tipo de unidade encontram-se difusores, através do qual o ar entra na água com o intuito de promover o borbulhamento. [10, 11]

Qualquer processo que consiga promover turbulência nas águas faz com que seja possível libertar alguns gases tóxicos, tais como dióxido de carbono, metano ou sulfureto de hidrogénio. A eficiência do arejamento depende da área superficial de contacto entre o ar e a água, que varia com o tamanho das gotas de água ou das partículas de ar.

2.1.2 Oxigenação

Quando o arejamento não fornece as quantidades de oxigénio adequadas às necessidades dos organismos aquáticos, torna-se necessário adicionar oxigénio puro à água, através da

oxigenação. A oxigenação consiste portanto na adição de oxigénio nas águas com baixas quantidades de OD.

Os sistemas de oxigenação são naturalmente muito mais eficientes do que os sistemas de arejamento, uma vez que existe cerca de 21 % de oxigénio no ar. Com a injeção de oxigénio puro, sabe-se que a capacidade de oxigenação de um sistema de ar forçado pode aumentar até cinco vezes mais. [12]

Nos casos das estações elevatórias e das estações de tratamento de águas, a baixa concentração de OD faz com que os microrganismos degradem de forma ineficiente os poluentes, que resulta na acumulação da matéria orgânica na água. Quando isto acontece, as estações atingem a saturação.

Para aumentar a capacidade da unidade de tratamento é comum adicionar oxigénio para que os microrganismos consigam degradar mais facilmente a matéria orgânica. A injeção de oxigénio neste tipo de estações evita o aparecimento de mau odor e a formação de H_2S , que causa a corrosão das condutas. Ao promover as condições aeróbias da água há uma consequente diminuição dos investimentos avultados com substituição ou reparação de condutas, por parte das empresas de gestão das águas.

2.2 Métodos de fornecimento de oxigénio

O oxigénio proveniente do ar atmosférico pode conter inúmeros contaminantes, desde compostos gasosos a partículas sólidas. A produção do oxigénio de alta pureza depende fortemente da sua aplicação final e varia conforme o processo utilizado.

De seguida listam-se, de forma breve, os processos utilizados na separação do oxigénio. A tecnologia PSA será apresentada com maior detalhe, visto que a Sysadvance é uma empresa especializada na produção de sistemas deste tipo.

2.2.1 Separação por membranas

A produção de oxigénio através da separação do ar com o uso de membranas tem vindo a tornar-se uma tecnologia mais atrativa pela maior simplicidade do processo, levando ao desenvolvimento de novos tipos de membranas artificiais, mais seletivas e mais permeáveis.

Este processo de separação baseia-se na diferença de permeabilidade dos componentes que constituem o ar. Na membrana é aplicado um gradiente de pressão, entre a alimentação e o permeado, que é geralmente criado pela compressão da corrente de ar antes da alimentação, o que faz com que a pressão aumente acima da pressão atmosférica. [13]

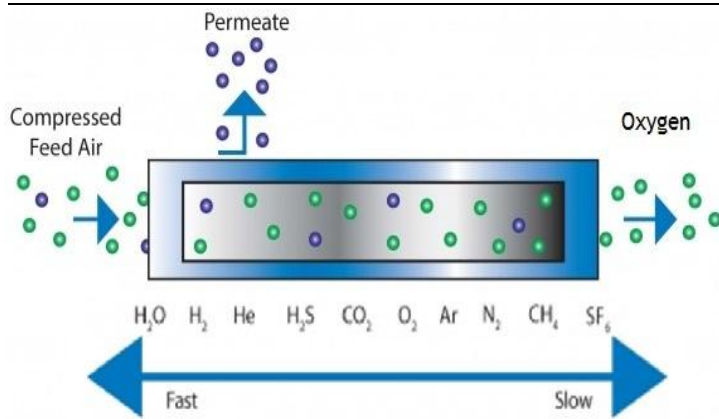


Figura 4 Separação por membrana dos componentes do ar (adaptada de [14]).

O processo de separação por membranas é eficiente se a velocidade de permeado e a seletividade da membrana forem elevadas. Geralmente com esta tecnologia conseguem-se alcançar purezas do oxigênio gerado entre os 50 % e os 60 %. Para aumentar a pureza é necessário realizar etapas de reciclagem, o que se reflete num

aumento de complexidade do processo, consumo e custos.

Comparativamente com as outras tecnologias de produção de oxigênio, a separação por membranas é a menos utilizada, uma vez que não podem ser usadas elevadas pressões. Os caudais de oxigênio gerado também são inferiores quando comparados com as outras tecnologias. [13]

2.2.2 Destilação criogénica

Na tecnologia de destilação criogénica o oxigênio é separado do ar através de uma destilação a baixas temperaturas.

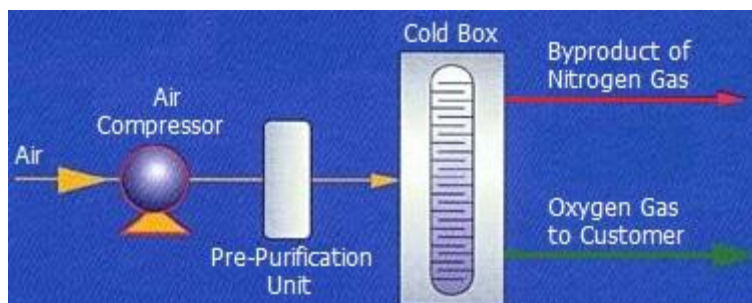


Figura 5 Etapas do processo da destilação criogénica.

Inicialmente a corrente de ar é comprimida e o ar seco é convertido em ar líquido através do arrefecimento, através de sucessivas etapas de compressão e arrefecimento. Antes da corrente de ar ser introduzida na coluna de destilação é feita uma filtração,

onde as partículas sólidas, o dióxido de carbono e o vapor de água são removidos para evitar a formação de gelo na coluna. Seguidamente a corrente é transferida para a coluna de destilação, onde existem divisórias com diferentes temperaturas, sendo que cada componente é separado de acordo com a sua temperatura de ebulição. O armazenamento do oxigênio pode ser feito na forma líquida ou no estado gasoso em cilindros de alta pressão. [14-16]

A grande desvantagem da utilização da destilação criogénica passa por ser um processo bastante dispendioso, uma vez que a utilização de temperaturas muito baixas requer elevados gastos energéticos, principalmente em unidades de menor dimensão. No entanto, esta

tecnologia é bastante utilizada em larga escala em fundições de siderurgia, e apresenta purezas na ordem dos 99,9 %.

2.2.3 Processos cíclicos de adsorção em leito fixo (PSA, VSA)

A produção do oxigénio por um processo cíclico de adsorção é amplamente utilizada para a produção e purificação de oxigénio, azoto e hidrogénio para uso industrial. [17] Uma unidade convencional de PSA é constituída por duas colunas revestidas com materiais sólidos microporosos, constituindo um leito fixo. Habitualmente é usado um compressor como fonte de alimentação, válvulas para o manuseamento dos caudais e um tanque de armazenamento.

A tecnologia de PSA baseia-se na adsorção seletiva dos componentes que constituem a mistura de alimentação. A separação dos componentes deve-se à existência de diferentes velocidades de adsorção dos mesmos.

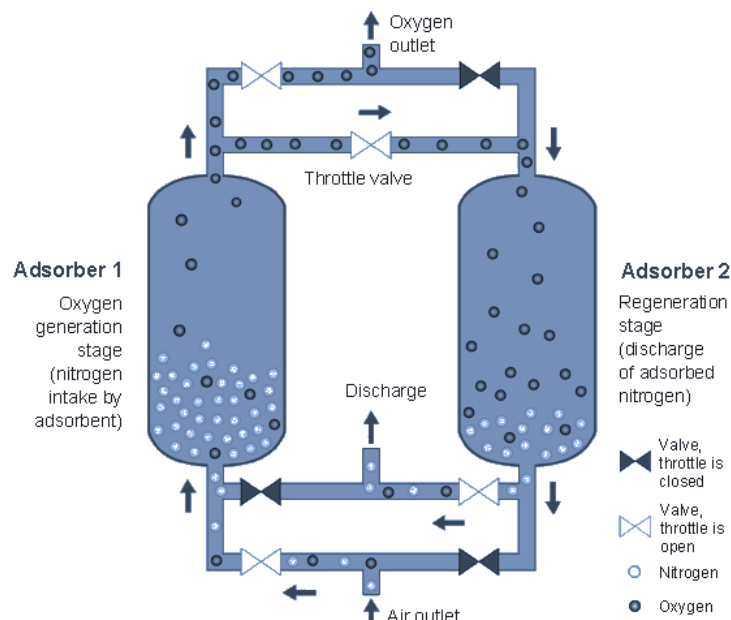


Figura 6 Funcionamento de um PSA convencional (adaptada de [19]).

Como se pode verificar a partir da Figura 6, à medida que a corrente de ar comprimido passa pela primeira coluna, os componentes que se querem separar são adsorvidos de forma diferente de acordo com a sua afinidade para o adsorvente utilizado. No caso da produção de oxigénio, quando o ar comprimido passa através da coluna, as moléculas de azoto são mais adsorvidas do que as moléculas de oxigénio, sendo o oxigénio obtido no topo da coluna e armazenado sob a forma de oxigénio puro. [18]

Quando a primeira coluna está completamente saturada com o azoto adsorvido, o ar comprimido é transferido para a segunda coluna, de modo a continuar a adsorção de azoto, enquanto a primeira coluna está a ser regenerada, eliminando assim os contaminantes através da despressurização. A purga realizada durante a etapa de regeneração é crucial para a

obtenção de uma separação com maior pureza pois reduz a pressão parcial na fase gasosa do componente mais adsorvido promovendo a sua dessorção.

Este processo ocorre de forma cíclica, permitindo manter constante o caudal de produção do composto que se quer separar. O adsorvente a utilizar varia dependendo do gás que se pretende obter. No caso da separação do oxigénio, o adsorvente utilizado é um zeólito. [19]

A tecnologia VSA é idêntica à de PSA, tratando-se também de um processo cíclico, onde a adsorção ocorre a baixa pressão e a dessorção ocorre a pressões inferiores à pressão atmosférica, ou seja, em vácuo. [20] Uma unidade convencional de VSA é constituída por duas colunas de adsorvente, que constituem leitos fixos, por um conjunto de válvulas pneumáticas para manuseamento automático dos caudais, e por duas bombas, sendo uma utilizada para pressurizar as colunas de adsorção, e a outra para fazer a regeneração das mesmas.

Uma outra alternativa é a tecnologia Vacuum Pressure Swing Adsorption (VPSA), que difere do VSA pelo facto de a alimentação ser feita sob pressão. Todas as restantes etapas são similares às do funcionamento do VSA. Este tipo de sistema é uma acoplação das duas tecnologias anteriormente mencionadas.

Comparando estas tecnologias, o VSA permite uma maior eficiência e redução de custos, e necessita de menos manutenção que os sistemas de PSA. A grande vantagem do uso de um VSA reside no facto da seletividade do adsorvente ser maior a baixa pressão e também pelo facto do consumo energético global ser menor, devido à pressão de operação ser mais baixa.

2.3 Métodos de transferência de oxigénio

O oxigénio puro é usado em sistemas de recirculação de águas em que a taxa de consumo do oxigénio excede a taxa de produção ou transferência por arejamento. De forma a tornar a injeção de oxigénio mais eficiente, foram desenvolvidos vários dispositivos, entre os quais se destacam: o cone de oxigenação, os oxigenadores *low head*, o *U-tube*, as colunas pressurizadas, os difusores e os injetores de Venturi.

A característica comum a estes dispositivos é a geração de bolhas finas, que são capazes de maximizar a área de contacto entre o gás e a água, e assim promover uma transferência de oxigénio mais eficiente.

2.3.1 Cone de oxigenação (Speece cone)

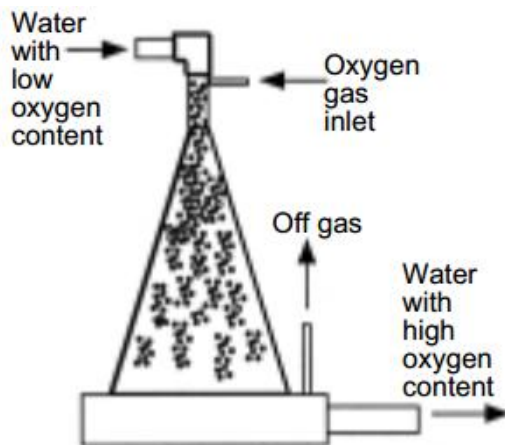


Figura 7 Cone de oxigenação (adaptada de [10]).

O cone de oxigenação consiste num reator de forma cônica, onde o oxigênio e a água a tratar são inseridos pelo topo. À medida que o diâmetro do cone aumenta, a velocidade da água irá diminuir, até se igualar à velocidade ascendente das partículas de oxigênio.

Isto permite que haja um maior tempo de contacto entre a água e o oxigênio, o que resulta numa eficiência de absorção de quase 100 %. O desempenho deste sistema aumenta com a pressão de funcionamento. [9, 21]

2.3.2 Oxigenadores low head

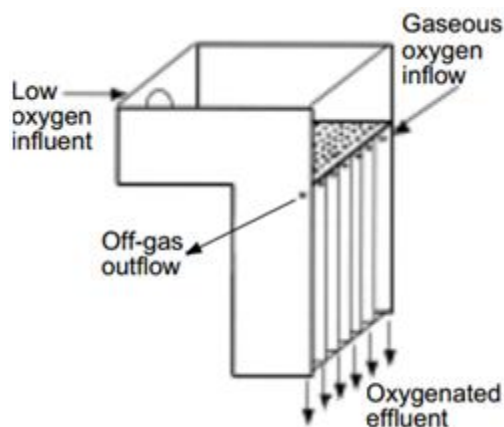


Figura 8 Oxigenador low head (adaptada de [10]).

Este dispositivo é composto por uma caixa subdividida em vários compartimentos. A água entra no topo, desce através dos compartimentos e sai pela parte inferior. O oxigênio puro entra pelo fundo e flui entre os compartimentos através de pequenos orifícios para ser continuamente absorvido. A capacidade de transferência de oxigênio é determinada pelo comprimento da queda de água.

Este sistema é facilmente mantido limpo, mas apresenta eficiências baixas na ordem dos 70 %. [22]

2.3.3 U-tube

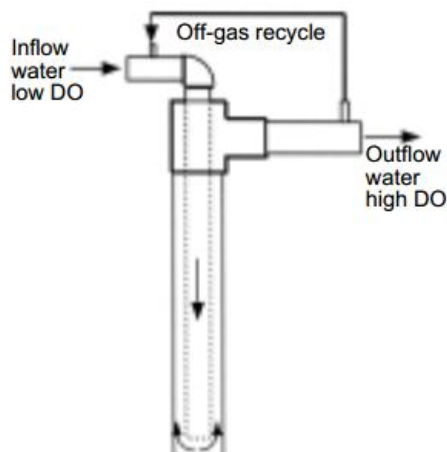


Figura 9 U-tube (adaptada de [10]).

O oxigênio é misturado com a água na entrada do tubo em U, e percorre o tubo até ao fundo da coluna. Geralmente este sistema encontra-se no solo, pelo menos a uma profundidade de 10 metros. A pressão hidrostática gerada acelera a taxa de absorção do oxigênio na água. As principais vantagens deste sistema passam pelo baixo consumo de energia e resistência ao entupimento com partículas sólidas. A principal desvantagem é o custo de construção, uma vez que o solo deve ser perfurado. A eficiência de transferência do oxigênio deste sistema é

inferior a 70 %. [21, 23]

2.3.4 Colunas de enchimento pressurizadas

A água entra pelo topo da coluna e o oxigénio é introduzido na parte inferior. A água é pressurizada e o oxigénio flui em contracorrente, o que promove uma melhor transferência de massa. A absorção de oxigénio pela água é facilitada devido à pressão de operação. Quanto mais água passar pela coluna, mais oxigénio é absorvido. A transferência deste tipo de sistemas pode variar entre os 50 a 90 %. A principal desvantagem deste sistema é o alto custo energético associado e a acumulação de matéria orgânica que torna uma limpeza periódica necessária. [24]

2.3.5 Difusores

Os difusores de microporos encontram-se na forma de discos, tubos e placas, e são constituídos por cerâmica, plástico ou por membranas flexíveis perfuradas. Conseguem introduzir o oxigénio na água na forma de pequenas bolhas, o que torna a absorção mais eficiente. A desvantagem do uso de difusores é o entupimento frequente do sistema, que pode advir de partículas sólidas que precipitam sobre os poros. A eficiência de absorção do oxigénio por estes sistemas encontra-se entre os 50 % e os 80 %. [25]

2.3.6 Injetores

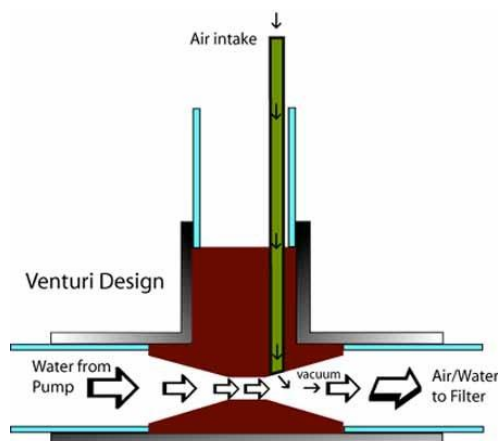


Figura 10 Injetor de Venturi (adaptada de [27]).

Os injetores de oxigénio funcionam de acordo com o princípio de Venturi. Quando a água pressurizada entra na entrada do injetor, há uma diminuição de área, o que leva a um aumento da sua velocidade. Isto resulta numa diminuição de pressão, permitindo assim que o oxigénio seja aspirado através do tubo de sucção. À medida que o oxigénio se dissolve na água, a área volta a aumentar, reduzindo a velocidade. Conseguem operar em variadas gamas de pressão pois necessitam apenas de uma diferença de pressão entre a entrada e a saída do injetor. As principais desvantagens deste tipo de

sistemas são a acumulação de resíduos na zona convergente, e apresentar uma eficiência de absorção relativamente baixa, entre 30 a 40 %. [26]

2.4 Levantamento de patentes - transferência de oxigénio para a água

Como referido anteriormente, a concentração insuficiente de OD nas águas implica que os microrganismos degradem de forma ineficiente a matéria orgânica. Por esse motivo é

necessário gerar mecanismos que façam com que a concentração de OD na água aumente significativamente. Os métodos de transferência de oxigénio utilizados nesta dissertação são o cone de oxigenação e os difusores, mais concretamente as membranas.

2.4.1 Tanques de oxigenação

O primeiro sistema desenvolvido para tratar líquidos com gases foi patenteado em 1921 por William E. Greenawalt e consiste num recipiente provido com uma tremonha rotativa, através do qual o líquido e o gás são misturados. Em 1926, Greenawalt procedeu a um melhoramento da sua patente inicial, uma vez que a distribuição do gás no líquido apenas dependia da forma do elemento rotativo, substituindo a tremonha por um elemento rotativo oco, onde é introduzido o gás através de um tubo estacionário. [27, 28]

A utilização de tanques de arejamento iniciou-se quando, em 1930, Karl Imhoff patenteou um tanque provido com um arejador de contacto submerso. Como este distribuidor de ar se encontra colocado perto da base do tanque, os resíduos sólidos do efluente vão ser depositados no fundo, de onde serão removidos no decorrer da operação. [29] Imhoff procedeu ao melhoramento da sua patente inicial, introduzindo ar comprimido em contracorrente, o que faz com que o ar flua através do tanque, criando turbulência. Como o ar comprimido permanece mais tempo em contacto com o efluente, o arejamento é mais eficiente. [30]

Até 1963, a distribuição de gás neste tipo de sistemas era feita pela parte inferior do tanque, por dispositivos fixos ou rotativos, fazendo com que as bolhas ascendentes atravessassem o líquido. Nesse ano, Braun Ernst decidiu patentear um novo sistema, com a vantagem de o dispositivo de distribuição de gás poder ser limitado a uma área de secção transversal menor, fazendo com que o líquido seja constantemente enviado para a zona de entrada do gás, o que se traduz num maior contacto entre fases. [31]

Em 1972, Richard E. Speece patenteou o primeiro tanque para oxigenação de águas com geometria cónica. De acordo com a sua descoberta, um fluxo descendente de água é introduzido no tanque cónico, de modo a que a velocidade do líquido diminua desde o topo até à base do tanque. O gás é injetado no fluxo de água através de um dispersor adjacente ao topo do cone. Nesta área de secção, a velocidade descendente da água é maior que a velocidade de escoamento ascendente das partículas de gás, o que resulta num consequente arrasto das mesmas. A velocidade do líquido na base do cone é menor do que a velocidade do fluxo ascendente das bolhas, fazendo com que as partículas subam dentro do tanque. Uma vez que as partículas se encontram aprisionadas no interior do tanque, há um contacto prolongado com a água, que resulta numa transferência de massa mais eficaz. [32]

Nos anos seguintes foram patenteadas melhorias desta tecnologia, que passam por retirar água de um corpo principal, e após o tratamento com oxigénio, introduzi-la novamente na corrente principal. Ao misturar a água tratada com um volume maior de água residual, é possível atingir-se a concentração de oxigénio desejada, mantendo os sólidos em suspensão. [33] Outro aspeto importante é a pressurização do reator, que faz com que a solubilidade do oxigénio aumente, o que leva a uma maior eficiência da transferência de massa. [34] Alguns dispositivos de fornecimento de oxigénio também foram adicionados ao reator principal, o que levou a uma maior eficiência. [35]

A empresa Eco-Oxygen Technologies patenteou em 2008 um sistema e método de controlo baseado no cone inventado por Speece. O cone encontra-se pressurizado e a corrente tratada é reintroduzida na corrente principal de água residual. O sistema de controlo compreende vários medidores de fluxo, pressão, temperatura, volume e quantidade de oxigénio dissolvido, fornecendo informações relevantes para a otimização do sistema. O controlador é capaz de comparar os dados adquiridos com os dados calculados para as gamas de funcionamento a que se deseja operar. O sistema de monitorização assegura que as operações ocorram de forma adequada e com a máxima segurança. [36]

2.4.2 Membranas

Ahmed e Semmens em 1966 foram os primeiros a estudar membranas de fibras ocas para o contacto entre gases e líquidos com vista ao arejamento por borbulhamento. [37]

Esta tecnologia foi introduzida no mercado quando, em 1968, Wendell S. Miller patenteou um sistema de membranas permeáveis a microrganismos e a matéria orgânica. Neste equipamento a água é pressurizada antes da entrada da membrana a uma pressão superior à pressão atmosférica. Como a membrana é constituída por um material poroso, com propriedades hidrofóbicas, o vapor de água passa e os resíduos sólidos ficam retidos antes da membrana. [38]

Em 1970, David S. Davies patenteou um outro sistema para a mesma finalidade, cuja diferença consiste na adição de um material adsorvente, de preferência carvão ativado, colocado a montante da unidade de separação. Este adsorvente tem como objetivo reter os materiais orgânicos solúveis da corrente de entrada. Isto faz com que os materiais orgânicos não penetrem na membrana evitando o seu entupimento. [39]

No ano seguinte, Joseph E. Uridil patenteou a mesma ideia, mas ao invés de ser adicionado um adsorvente, é adicionado um microrganismo. Os contaminantes orgânicos e inorgânicos provenientes da água residual penetram através dos poros da membrana e são facilmente convertidos pelos microrganismos em subprodutos que podem ser vendidos. Através da

utilização de microrganismos diferentes, cada um restringido pela sua barreira porosa, é possível remover um amplo espectro de contaminantes. [40]

A ideia de submergir a membrana no reator foi de Yamamoto e deu-se em 1989. Até então as membranas eram usadas como sendo um módulo independente na separação dos resíduos sólidos, localizadas externamente ao reator, e necessitavam de uma pressão transmembranar alta para a filtração se mostrar eficiente. [41] Com a membrana submersa, a eficiência desta tecnologia aumentou significativamente, levando a uma diminuição do volume do reator a ser utilizado. A submersão das membranas deve ser realizada tendo em conta o arejamento do efluente no tanque, com vista a proporcionar oxigénio para os microrganismos degradarem a biomassa para evitar entupimentos.

Tendo em vista várias técnicas de lavagem das membranas, John Slegers patenteou no mesmo ano um sistema que consiste em passar um fluido pressurizado para arrastar os sólidos dos extremos da membrana. A Siemens Water Technologies patenteou em 2008 um injetor de gás, em forma de anel perfurado, que faz com que as bolhas formadas fiquem mais tempo retidas no reator, evitando a acumulação de partículas sólidas. [42] É importante controlar a pressão do fluido nos processos de limpeza, uma vez que a membrana não deve exceder a sua pressão transmembranar. [43]

O menor custo operacional obtido com a submersão das membranas levou a um aumento das suas aplicações a partir da década de 90. Deste então, novas melhorias foram incorporadas em instalações à escala industrial. A configuração de fluxo em paralelo com o auxílio de um sistema de bombagem de água tem sido a tecnologia mais utilizada.

3 Transferência de Massa

Quando um sistema é constituído por dois ou mais componentes cuja concentração varia de um ponto para o outro, há uma tendência natural para a massa ser transferida, minimizando a diferença de concentração dentro do sistema e deslocando-se no sentido do equilíbrio. A transferência de um componente de regiões de alta concentração para as de menor concentração denomina-se transferência de massa. [44]

A transferência de massa assume um papel importante em muitos processos industriais, chegando mesmo a ser a base de muitos processos de separação e purificação. Dependendo da dinâmica do sistema em causa, é possível classificar este fenómeno em dois tipos: transferência de massa por difusão molecular e transferência de massa convectiva. Estes dois mecanismos podem ocorrer em simultâneo mas um deles poderá sobrepor-se.

Para os sistemas de arejamento e de oxigenação, a transferência de massa dá-se entre as duas fases, líquida e gasosa, que neste caso corresponde à água desprovida de OD e ao oxigénio, respetivamente. As moléculas de oxigénio gasoso são transferidas para o líquido e o equilíbrio pode ser estabelecido relacionando a concentração de oxigénio na água e a concentração de oxigénio na fase gasosa pela constante de Henry.

3.1 Processos de transferência de massa

3.1.1 Transferência de massa por difusão molecular

A difusão molecular corresponde ao movimento das moléculas dos componentes de uma mistura e ocorre devido à existência de um gradiente de concentração. Em estado estacionário e para soluções diluídas, este fenómeno é descrito pela 1ª lei de Fick, traduzida pela equação (3.1).

$$J_{O_2} = -D_{O_2} \frac{dC_{O_2}}{dz} \quad (3.1)$$

Segundo Fick, o fluxo molar do oxigénio, J_{O_2} , é proporcional ao seu gradiente de concentração, $\frac{dC_{O_2}}{dz}$, através de um fator conhecido como coeficiente de difusão, D_{O_2} . O sinal negativo traduz o facto de a transferência de massa ocorrer sempre de zonas de concentração elevada para zonas de concentração mais baixa, como referido anteriormente. [45]

3.1.2 Transferência de massa por convecção

A transferência de massa por convecção refere-se ao transporte de matéria que ocorre devido à deslocação do fluido onde o oxigénio se encontra dissolvido.

Este mecanismo de transferência de massa origina fluxos de transferência que podem ser bastante superiores aos que se obtêm por difusão molecular. Na prática, é impossível dissociar ambos os processos quando ocorrem em simultâneo [46], pelo que é necessário obter uma expressão para a taxa de transferência de massa que seja aplicável a esta situação, dando origem à equação (3.2):

$$J_{O_2} = k (C_{i+1} - C_i) \quad (3.2)$$

O fluxo molar, J_{O_2} , é obtido pela multiplicação da força diretriz, que é conseguida pela diferença de concentração entre o ponto i e o ponto $i + 1$, por um coeficiente de transferência de massa, k .

3.1.3 Teoria do filme

A teoria do filme é um modelo útil que permite melhorar a descrição e o estudo da transferência de massa entre duas fases e baseia-se na idealização de uma interface entre as fases existentes no sistema, neste caso o gás e o líquido. A Figura 11 diz respeito aos gradientes de concentração que existem na transferência de massa do oxigénio para o líquido, que dependem tanto do processo de transferência como da hidrodinâmica dos fluidos, sendo normalmente aproximados por gradientes lineares. [47]

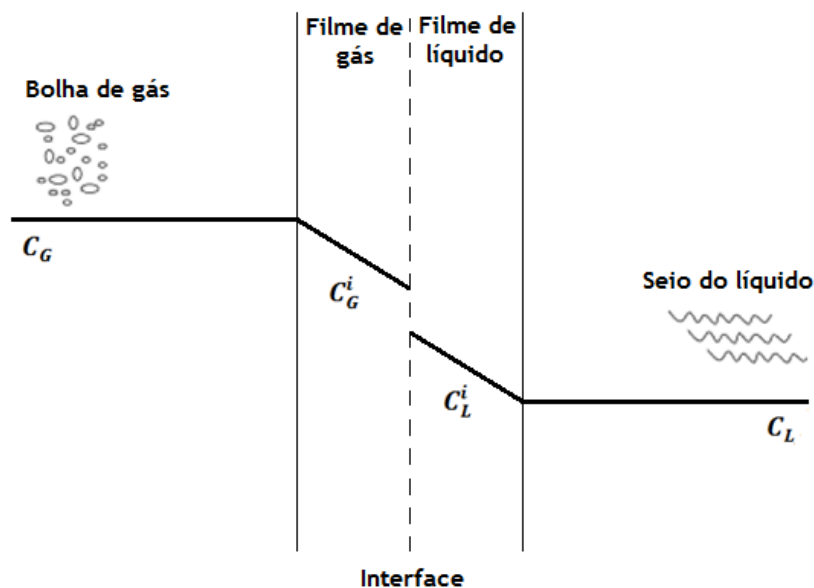


Figura 11 Gradiente de concentração na interface gás-líquido.

Se ambas as fases se encontrarem perfeitamente agitadas, sendo a concentração dos componentes no seu seio uniforme, e assumindo a idealização da existência de um filme de fluido estagnado adjacente a cada lado da interface, considera-se que não existe resistência à transferência no transporte através do seio dos fluidos e através da interface, encontrando-se a principal resistência associada ao transporte através de cada um dos filmes. [48]

No caso particular das duas tecnologias de oxigenação de água apresentadas, admite-se que a concentração de oxigénio no gás diminui no sentido do seio da fase gasosa, C_G , para a interface do lado do gás, C_G^i , e a concentração de oxigénio na fase líquida sofre um decréscimo desde a interface do lado do líquido, C_L^i , até ao seio do líquido, C_L .

O fluxo molar em cada fase é proporcional ao gradiente de concentração e pode ser descrito pela equação (3.3):

$$J_{O_2} = k_L(C_L^i - C_L) = k_G(C_G - C_G^i) \quad (3.3)$$

Em que k_L e k_G correspondem aos coeficientes de transferência de massa peliculares de líquido e de gás, respetivamente.

3.2 Transferência de massa gás-líquido

A transferência de massa gás-líquido constitui uma das etapas de grande importância num processo químico. O fornecimento de oxigénio nos processos aeróbios é um dos principais fatores considerados na seleção e no desenho dos reatores para tratamento de águas. Há a necessidade do fornecimento contínuo de oxigénio pois é rapidamente consumido pelos microrganismos existentes na água.

As concentrações na interface, tanto do lado do gás como do lado do líquido, são geralmente diferentes mas admite-se que se encontram em equilíbrio, o que pode ser traduzido através de uma relação do tipo da lei de Henry, dada pela equação (3.4).

$$C_G^i = H C_L^i \quad (3.4)$$

Onde H corresponde à constante de Henry para o soluto, e depende da pressão do líquido e da temperatura em questão.

Contrariamente ao que sucede com as concentrações no seio do líquido e do gás, as concentrações interfaciais não são facilmente mensuráveis, uma vez que não é possível retirar uma amostra da interface de qualquer uma das fases do sistema. Assim, a equação (3.4) torna-se impossível de utilizar. Deve então ser considerado um coeficiente global de transferência de massa, K_L , bem como uma força diretriz global, dados pela equação (3.5):

$$J_{O_2} = K_L A (C_L^* - C_L) \quad (3.5)$$

Em que C_L^* corresponde à concentração de oxigénio na fase líquida que equilibraria a concentração de oxigénio na fase gasosa. Em termos práticos, C_L^* irá corresponder à concentração de saturação de oxigénio que a água que se vai tratar poderá conter.

Conjugando as equações (3.3) e (3.4) é possível obter-se a seguinte relação para os coeficientes de transferência de massa, dados pela equação (3.6):

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H k_G} \quad (3.6)$$

O termo do lado esquerdo da equação representa a totalidade da resistência à transferência de massa, o primeiro termo do lado direito diz respeito à resistência do lado do líquido e o segundo termo corresponde à resistência do lado do gás. Para gases pouco solúveis, como é o caso do oxigénio em água, H é elevado e k_G é bastante maior que k_L , pelo que $K_L \approx k_L$, o que significa que a principal resistência à transferência se encontra no lado do líquido, e o respetivo coeficiente é aproximadamente igual ao coeficiente global de transferência de massa. [49]

Relativamente ao oxigénio, a quantidade de oxigénio transferido por unidade de volume de líquido, Q_{O_2} , pode ser obtida pela equação (3.7), onde a corresponde à área interfacial gás-líquido por unidade de volume e $k_L a$ é o coeficiente volumétrico de transferência de massa. Devido às dificuldades experimentais de determinação de k_L e a separadamente, o produto $k_L a$ é normalmente utilizado para caracterizar a transferência de massa gás-líquido. [47]

$$Q_{O_2} = k_L a (C_L^* - C_L) \quad (3.7)$$

O coeficiente global de transferência de massa pode ser afetado por parâmetros geométricos (diâmetro da área da secção do tanque), por parâmetros físicos (densidade e viscosidade) e por parâmetros operacionais (velocidade superficial do gás, temperatura e pressão parcial do gás). [48] Para a sua determinação, vários métodos têm sido propostos e classificados como métodos em estado estacionário ou em estado não-estacionário.

3.3 Cone de oxigenação

No caso específico da transferência de massa através do cone de oxigenação, a determinação do $k_L a$ tem sido abordada a partir de diferentes formulações teóricas e correlações empíricas com base em números adimensionais. Autores como Higbie e Kawase [50] baseiam-se na forma e no tamanho das bolhas geradas. Montes e Galán [51, 52] defendem que a colisão das bolhas induz oscilações com uma determinada amplitude e frequência, que faz com que a velocidade em torno das bolhas varie.

Devido à entrada de água residual e oxigénio no cone de oxigenação, verifica-se a existência de uma zona de intenso borbulhamento, que em termos práticos corresponde à área onde ocorre a transferência de massa entre o gás e o líquido. A turbulência existente no interior do cone promove uma transferência de massa mais eficiente, do oxigénio para a água.

Os fenômenos de coalescência e quebra das bolhas podem ser também influenciados pela interação entre as bolhas ou entre as bolhas e partículas sólidas existentes na água. Estes fenômenos fazem com que a distribuição dos tamanhos das bolhas e os seus perfis de velocidade não sejam constantes. Devido também ao tanque e ao fluido não serem transparentes, torna-se quase impossível identificar bolhas isoladas e analisá-las. Isto faz com que seja difícil estudar e prever o comportamento das bolhas dentro do cone.

Este projeto tem como principal objetivo o desenvolvimento e a otimização de um sistema industrial de oxigenação da água residual para evitar maus odores e a corrosão das condutas, reduzindo ao mesmo tempo o consumo de oxigênio injetado. Revela-se por isso mais interessante em vez de determinar o coeficiente global de transferência de massa, avaliar o potencial do método de transferência de oxigênio pela relação entre o caudal de oxigênio injetado e o incremento de oxigênio dissolvido, ΔOD , ou seja, a diferença entre o OD na saída do sistema de injeção e o OD inicial do efluente.

3.4 Membrana plana

Os sistemas de membranas são usados em processos de absorção e envolvem a transferência de componentes do gás para o líquido. Em geral, o processo de absorção pode ser categorizado como absorção física, em que a fase gasosa é dissolvida na fase líquida, ou absorção química, em que o soluto gasoso reage quimicamente na fase líquida. No caso específico dos sistemas de oxigenação, é usado oxigênio e água, pelo que a absorção é apenas física.

Para o sistema desenvolvido, a taxa de absorção do oxigênio na água é calculada através da 1ª lei de Fick, dada pela equação (3.1). Tendo em conta a absorção física do gás de composição constante no líquido, o fluxo molar J_{O_2} é dado pela equação (3.8), que é adaptada da equação (3.6) [53]:

$$J_{O_2} = k_L (C_{O_2}^{int} - C_{O_2}^{bulk}) \quad (3.8)$$

Sendo $C_{O_2}^{int}$ a concentração do oxigênio na interface, e $C_{O_2}^{bulk}$ a concentração do oxigênio no seio da fase líquida.

No caso específico de uma membrana plana com escoamento laminar do líquido através da membrana, o coeficiente de transferência de massa encontra-se relacionado com o número de Sherwood, Sh , pela correlação de Graetz-Leveque: [54, 55]

$$Sh = 1,86 \left(Re \, Sc \, \frac{d_h}{L} \right)^{0,33} \quad (3.9)$$

Os números de Reynolds, Re , e de Schmidt, Sc , são dados pelas equações (3.10) e (3.11), sendo ρ , v_L e μ a densidade, a velocidade e a viscosidade do líquido, respetivamente.

$$Re = \frac{\rho v_L d_h}{\mu} \quad (3.10)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{O_2-H_2O}} \quad (3.11)$$

O diâmetro hidráulico da membrana plana, d_h , pode ser obtido pela equação (3.12), e encontra-se relacionado com as medidas da cavidade oca do módulo de membranas por onde o líquido entra, em que w corresponde à sua largura, e l ao seu comprimento. [55]

$$d_h = \frac{2 w l}{(w + l)} \quad (3.12)$$

Para o cálculo do coeficiente de difusividade do oxigénio na água, $D_{O_2-H_2O}$, foi utilizada a correlação de Wilke e Chang baseada na equação de Stokes-Einstein, dada pela equação (3.13). [56, 57]

$$D_{O_2-H_2O} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{T (\psi_{H_2O} M_{H_2O})^{0,5}}{\mu V_{O_2}^{0,6}} \quad (3.13)$$

Sendo T a temperatura absoluta, ψ_{H_2O} o parâmetro de associação do solvente, M_{H_2O} o peso molecular da água, μ a viscosidade da água e V_{O_2} o volume molar do oxigénio. Os valores de ψ_{H_2O} e de V_{O_2} correspondem a 2,26 e a 25,6 cm³ g⁻¹ mol⁻¹, respetivamente.

Através da equação (3.9) e com a definição do número de Sh é possível obter o valor de k_L , pela equação (3.14). O coeficiente de transferência de massa depende fortemente das condições hidrodinâmicas perto da interface, e é influenciado pela velocidade de alimentação do líquido, pela viscosidade e densidade, e ainda pela forma do módulo de membranas e respetivas dimensões. [55]

$$Sh = \frac{k_L d_h}{D_{O_2-H_2O}} \quad (3.14)$$

Para regimes de escoamento laminar do líquido através da membrana, com um perfil de velocidades desenvolvido, a concentração do oxigénio no líquido, a qualquer distância axial z a partir da entrada do líquido na fibra, é dada pela equação (3.15). [58]

$$C_{L,z} = C_{O_2}^{int} \left[1 - \exp \left(- \frac{4 k_L z}{v_L d_h} \right) \right] \quad (3.15)$$

A concentração média de oxigénio no seio da massa de líquido, $C_{O_2}^{bulk}$ pode ser obtida pela integração de $C_{L,z}$ ao longo do comprimento da membrana usada, correspondendo L ao comprimento da membrana plana utilizada. [58]

$$C_{O_2}^{bulk} = \frac{C_{O_2}^{int}}{L} \left\{ L + \frac{v_L d_h}{4 k_L} \left[\exp \left(- \frac{4 k_L L}{v_L d_h} \right) - 1 \right] \right\} \quad (3.16)$$

As duas equações anteriores são específicas do modelo teórico para membranas de fibras ocas. Devido a não existirem correlações teóricas para a determinação da concentração no seio do líquido de membranas planas, considerou-se que o modelo é válido para o módulo de membranas em questão.

A concentração de oxigénio na interface pode ser calculada através da lei de Henry, e é dada pela equação (3.17), sendo P_{permeado} a pressão do oxigénio na corrente de permeado.

$$C_{\text{O}_2}^{\text{int}} = \frac{P_{\text{permeado}}}{H} \quad (3.17)$$

O modelo das resistências do sistema é dado pela equação (3.18), em que K_{OV} corresponde ao coeficiente global de transferência de massa na membrana.

$$\frac{1}{K_{\text{OV}}} = \frac{1}{k_{\text{G}}} + \frac{1}{k_{\text{M}}} + \frac{1}{k_{\text{L}}} \quad (3.18)$$

A resistência da transferência de massa na fase gasosa, k_{G} , é obtida empiricamente e difere com o tipo de módulo a ser utilizado. Como o gás utilizado é oxigénio puro, a resistência da fase gasosa é desprezada. Relativamente à resistência da membrana, k_{M} , e como o PTFE é um material poroso, esta também pode ser desprezada. Como tal, verifica-se que a resistência da fase líquida controla a taxa de transferência do componente a ser estudado através da interface. [59]

4 Descrição Técnica

Nas estações de tratamento de águas residuais, a injeção tradicional de oxigénio é efetuada no corpo de água principal, através da introdução direta de oxigénio nas condutas. Como existe uma grande massa de água a tratar, os consumos de oxigénio são geralmente elevados, o que se traduz em elevados custos.

Com vista a tornar a injeção de oxigénio mais eficiente para a remoção do H_2S , foi construído um sistema para a injeção de oxigénio que tem como base o cone de oxigenação. Esta unidade foi instalada numa estação elevatória de águas residuais, a SIMRIA - Sistema Municipal de Saneamento da Ria de Aveiro, S.A., localizada em Cortegaça.

Relativamente à membrana plana, foi construído um módulo em acrílico que suporta a membrana de PTFE. Os testes foram realizados à escala laboratorial dado que é impossível tratar a mesma gama de caudais de água. Com os ensaios laboratoriais é possível dimensionar um módulo maior que seja adequado a uma estação de tratamento de águas com elevados caudais.

4.1 Necessidades de oxigénio nas condutas de água residual

A necessidade da injeção de oxigénio nas condutas de água residual é justificada pelos elevados gastos de manutenção das instalações devido à corrosão. Por ano, a SIMRIA gasta em média 4 milhões de euros para a reabilitação das caixas de visita, dos órgãos de estações elevatórias (EE) e de estações de tratamento de águas residuais (ETAR).

O H_2S é formado por bactérias redutoras de sulfato sob condições anaeróbias, e é o principal responsável pelos problemas de odor e corrosão associados à recolha e tratamento de águas residuais.

A elevada extensão das condutas das EE leva à existência de longos tempos de retenção hidráulica (THR), que são agravados durante a noite devido ao fluxo de água ser menor. Os elevados tempos de retenção promovem a formação de H_2S , uma vez que os microrganismos consomem o oxigénio existente nas águas estagnadas.

Devido às condições anaeróbias serem precursoras da formação de H_2S , a solução mais adequada é criar condições aeróbias. O cone de oxigenação permite a dissolução do oxigénio puro nas águas residuais que se traduz em um aumento dos níveis de OD. O alto potencial de oxidação-redução (ORP), criado pelas condições aeróbias, impede a formação do H_2S e

consequente formação do ácido sulfúrico, H_2SO_4 . A corrosão pode ser assim eliminada, estendendo o tempo de vida útil dos equipamentos utilizados.

4.2 Dimensionamento dos equipamentos

4.2.1 Cone de oxigenação

O dimensionamento do cone de oxigenação foi realizado tendo em conta que seria constituído por fibra de vidro reforçada, visto ser um material leve, que aguenta pressões na gama desejada, e por ser menos dispendioso que o inox.

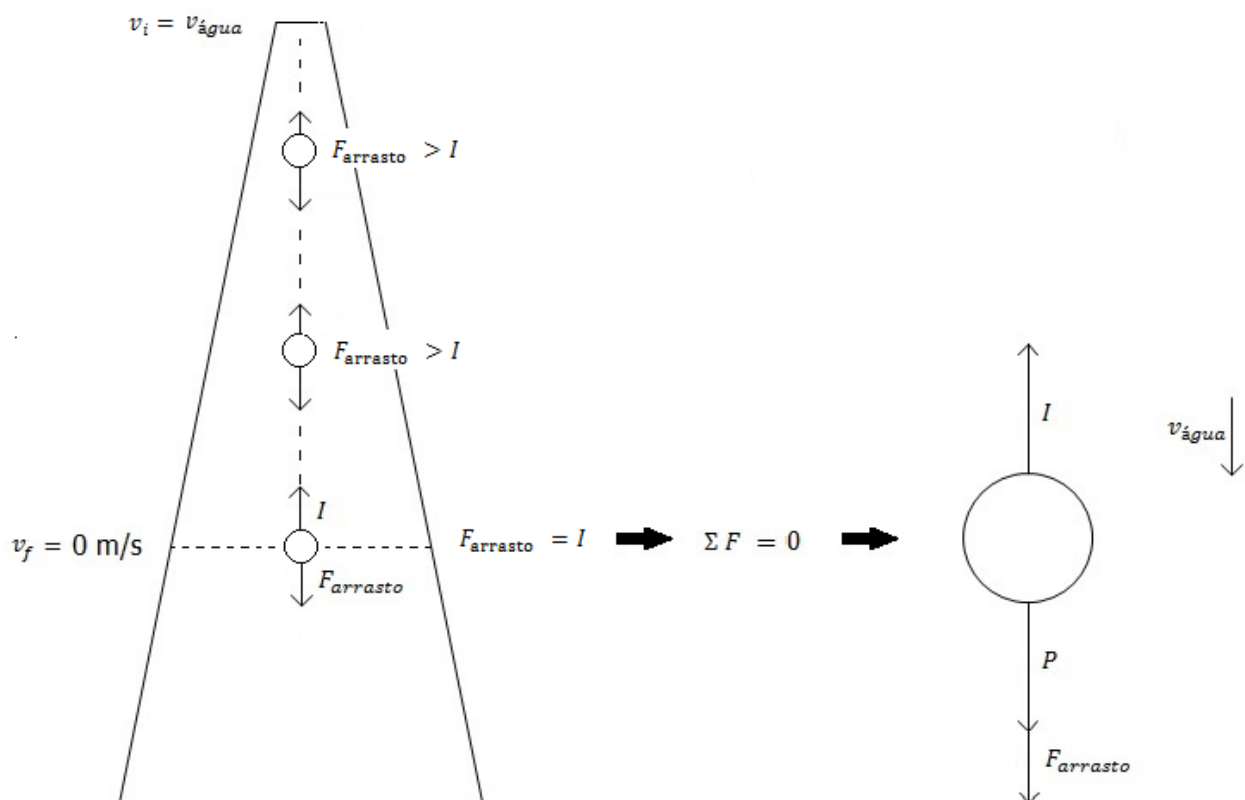


Figura 12 Forças exercidas na bolha ao percorrer o cone de oxigenação.

Com o caudal máximo que a bomba de água escolhida consegue debitar e tendo em conta as forças exercidas na bolha aquando o seu movimento dentro do cone de oxigenação, é possível determinar a distância máxima de arrastamento das partículas de oxigénio dentro do cone.

Considera-se que as partículas de oxigénio apresentam todas o mesmo tamanho e que não há coalescência dentro do cone de oxigenação. Para simplificação de cálculos, foi estimada a distância máxima de arrastamento de apenas uma partícula de gás, visto ser impossível considerar o arrastamento de todas, uma vez que estas apresentam diferentes características e velocidades. A distância que a bolha percorre depende da existência de água dentro do

cone, assim como os sólidos suspensos existentes. Admite-se portanto que não existe qualquer atrito ao movimento descendente da bolha.

Ao deslocar-se no interior do cone a bolha é arrastada pela força exercida pela água, F_{arrasto} . A força de impulsão, I , é inferior à força de arrasto, o que faz com que a bolha se desloque no sentido descendente no cone de oxigenação. No entanto, a sua velocidade vai diminuindo até a um determinado momento em que é nula. Nesse momento, a força de arrasto e a impulsão anulam-se, e a bolha inverte o seu movimento, subindo dentro do cone. A distância máxima que a bolha percorre pode então ser determinada por um balanço de forças, aplicado no momento em que a velocidade da bolha é zero. Devido à partícula ser uma bolha de oxigénio, o seu peso é desprezável.

$$I = F_{\text{arrasto}} \quad (4.1)$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{fluido deslocado}} g = \frac{1}{2} C_D \rho_{\text{H}_2\text{O}} A v_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

$$\frac{V_{\text{fluido deslocado}}}{A} g = \frac{1}{2} C_D v_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

Simplificando vem que:

$$\frac{4}{3} r_{\text{bolha}} g = \frac{1}{2} C_D \left(\frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}}{\pi R} \right)^2 \quad (4.2)$$

Sendo $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ a densidade da água, $V_{\text{fluido deslocado}}$ o volume de fluido que a bolha consegue deslocar, g a constante de aceleração gravítica, C_D o coeficiente de arrasto, A a área da bolha, r_{bolha} o raio da bolha, R o raio do cone e $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ o caudal máximo que a bomba consegue debitar, de $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

O coeficiente de arrasto considerado é de 0,44 e é válido para Reynolds em regime de transição, de escoamento laminar para escoamento turbulento, com valores entre 985 a 2×10^5 . [60] Foi ainda considerado que as bolhas apresentam geometria esférica e que têm todas o mesmo tamanho, com um raio de $2,5 \times 10^{-5} \text{ m}$. [52, 61]

Foi elaborada uma ampla pesquisa de empresas com produção de cones em fibra de vidro reforçada e com modelos pré-definidos disponíveis. Optou-se por uma empresa turca, que fabrica vários modelos de cones de oxigenação. O modelo mais pequeno apresenta uma altura de 1,80 m e 0,65 m de diâmetro. A entrada do cone é flangeada de DN 50.

Com base nestas medidas e através da semelhança de triângulos, é então possível relacionar a altura total do cone com o seu diâmetro e respetivo ângulo interno:

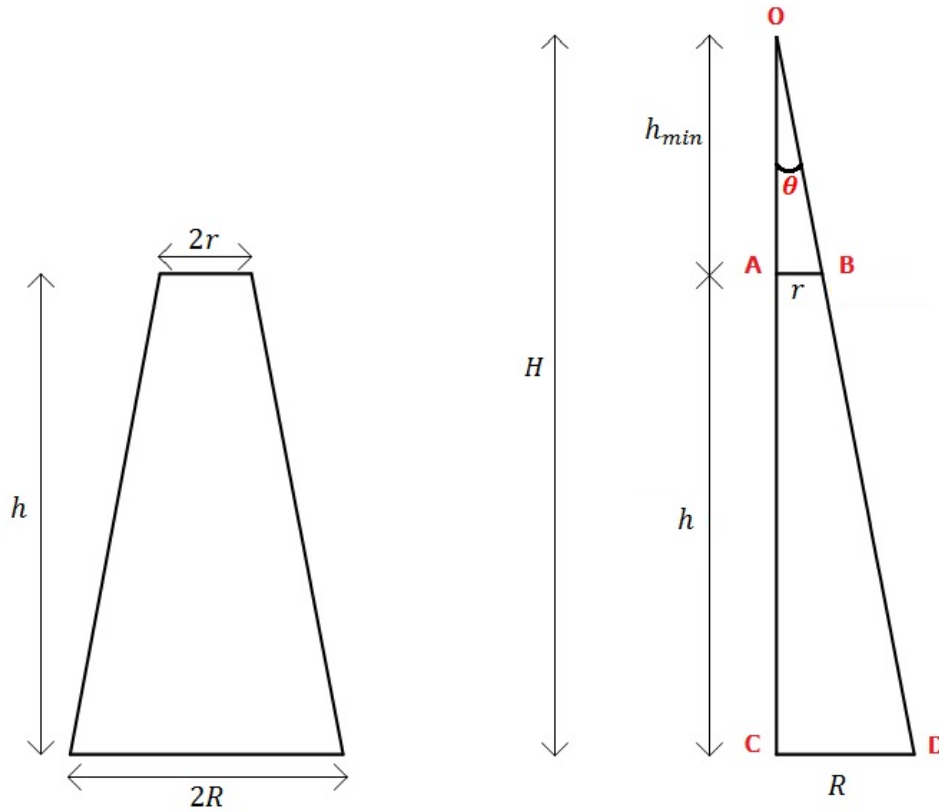


Figura 13 Determinação da distância que a bolha percorre dentro do cone de oxigenação.

Sendo h_{\min} a altura desde a flange até ao topo do cone se este tivesse vértice, r o raio da entrada flangeada, θ o raio do cone e h a distância máxima que a bolha percorre.

Pela semelhança de triângulos, e como $r \parallel R$, tem-se que:

$$\frac{CD}{AB} = \frac{OD}{OB} = \frac{OC}{OA} \quad (4.3)$$

Substituindo, vem que:

$$\frac{R}{r} = \frac{h_{\min} + h}{h_{\min}} \quad (4.4)$$

Pelas regras trigonométricas:

$$\tan \theta = \frac{R}{H} = \frac{R}{h_{\min} + h} \quad (4.5)$$

Com as medidas do cone acima referidas, e através das equações (4.4) e (4.5), foi possível estimar os valores de h_{\min} e de θ , que são de 0,15 m e de $9,45^\circ$, respetivamente.

Simplificando a equação (4.2), vem que:

$$\frac{4}{3} r_{\text{bolha}} g = \frac{1}{2} C_D \left(\frac{Q_{H_2O}}{\pi \tan \theta h} \right)^2 \quad (4.6)$$

Com o valor de θ acima obtido, é possível determinar a distância que a bolha percorre, que é de 0,50 m.

Pode portanto concluir-se que o modelo de cone utilizado é viável para ser utilizado na unidade de oxigenação, uma vez que a sua altura é bastante superior à distância que a bolha percorre, o que torna possível a utilização de caudais de água maiores. A instalação do sistema é constituída pelo cone, bomba, válvulas, tubagens e por um suporte. A Figura 14 diz respeito à instalação que foi construída.



Figura 14 Instalação do sistema de super oxigenação.

4.2.1.1 Bomba de água

Quando as bombas existentes na SIMRIA arrancam, a bomba da instalação recebe um sinal proveniente do quadro elétrico da EE, que faz com que esta arranque e comece a bombear parte do caudal da água para dentro do cone.

Optou-se por uma bomba de água, modelo CM 32-200B Pentax, indicada para o uso de águas com resíduos sólidos, que debita um caudal máximo de $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. No Anexo 1 é possível encontrar a curva específica da bomba bem como as suas características de funcionamento.

4.2.1.2 Válvulas

As duas válvulas de saída do cone de oxigenação são válvulas de tipo *pinch* com manga anti abrasão e são pilotadas com ar comprimido. Estas válvulas entopem dificilmente uma vez que para permitirem a saída de água têm de abrir totalmente. O uso deste tipo de válvulas garante que a água residual sai do cone apenas quando a pressão no seu interior for igual ou superior à pressão de pilotagem da válvula.

No caso da válvula lateral do cone (V1), esta deve ser pilotada com a pressão que se pretende manter dentro do cone de oxigenação durante o seu funcionamento. À válvula de purga (V2) foi adicionada uma electroválvula de 3 vias com um temporizador, que faz com que a purga seja acionada em determinados intervalos de tempo.

4.2.1.3 Tubagem

Os tubos utilizados são constituídos por um material resistente à corrosão, visto que são específicos para o uso em águas residuais. A tubagem entre a saída da bomba e a entrada do cone é constituída por um material mais rígido devido à vibração da bomba.

4.2.2 Membrana plana

Foi construído um módulo paralelepípedo em acrílico, com uma cavidade oca cilíndrica de 0,01 m de espessura e com 0,15 m de comprimento. O módulo apresenta quatro conetores de ligação para duas entradas e duas saídas de água e oxigénio, respetivamente.

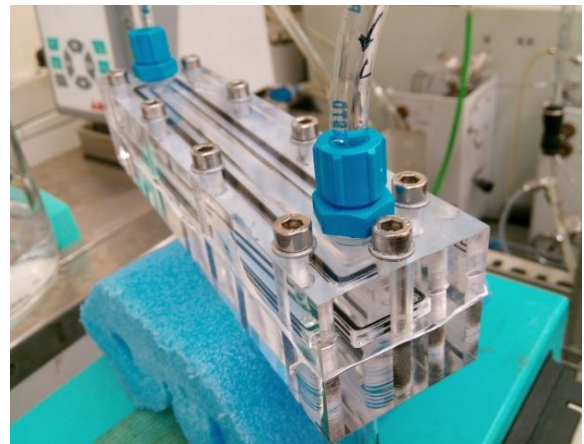


Figura 15 Membrana plana.

Para a construção da membrana plana foi usado o PTFE devido à sua hidrofobicidade. Para tal, foi usada uma tira de *teflon*, que foi esticada de modo a ficar quase transparente. A membrana foi colocada entre as duas partes do módulo de acrílico, com o auxílio de um vedante de modo a garantir que não há perdas para o exterior.

4.3 Funcionamento

4.3.1 Cone de oxigenação

A estação elevatória de águas de Cortegaça é composta por uma conduta com extensão de 1617 m e com diâmetro DN 400. A capacidade máxima da estação é de $518 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, sendo o caudal médio de $331 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

O método tradicional de injeção de oxigénio utilizado tem como base um VSA, que gera uma corrente de oxigénio de $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, com 80 a 90 % de pureza. Nos meses de Verão a injeção de oxigénio na conduta é de 120 L min^{-1} , e nos meses de Inverno dá-se uma redução para 60 L min^{-1} . Isto deve-se ao facto de nos meses de Verão o caudal de água ser menor, e consecutivamente existir uma maior concentração de matéria orgânica nas águas. Nos meses de Inverno os resíduos sólidos não se encontram tao concentrados devido às chuvas.

A injeção tradicional do oxigénio é efetuada através da injeção direta de oxigénio na conduta, aquando o arranque das três bombas existentes na estação. As bombas ligam durante um período de 7 minutos e desligam durante os seguintes 3 minutos. O intervalo de paragem varia consoante a carga de entrada de efluente na estação. A injeção de oxigénio é interrompida durante o período de tempo em que as bombas se encontram desligadas.

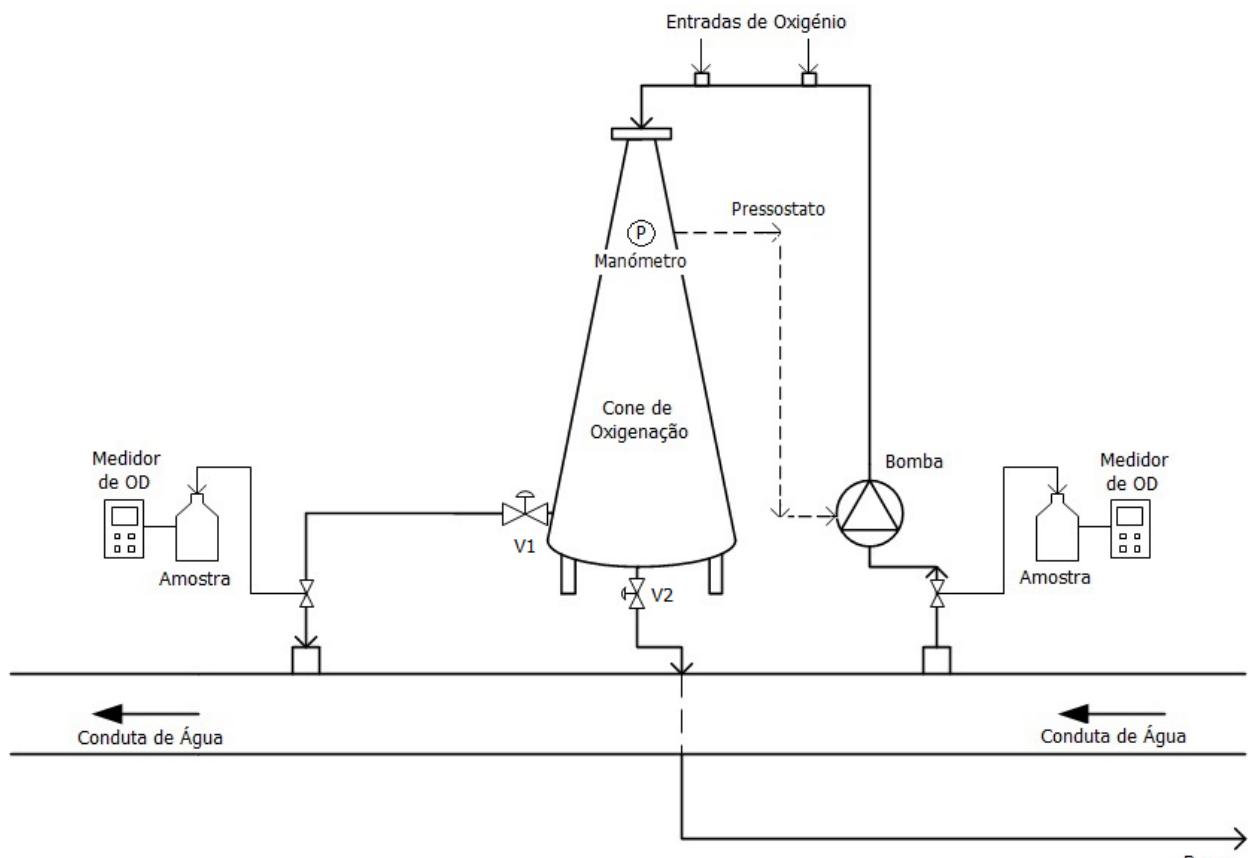


Figura 16 Sistema de super oxigenação projetado.

O sistema de super oxigenação projetado permite realizar o tratamento de apenas parte do caudal, por bombagem de uma corrente secundária de água residual, dentro do cone de oxigenação. Juntamente com a água residual será adicionado oxigénio gasoso e serão testados os mesmos caudais utilizados pelo método tradicional.

Como o oxigénio é arrastado pela água para dentro do cone, e devido à grande interface gás-líquido, verifica-se uma zona de intenso borbulhamento. A geometria cónica do tanque faz com que a velocidade da água diminua à medida que se desloca no interior do cone. As bolhas

de oxigénio ficam aprisionadas dentro do cone até se dissolverem por completo, antes de a água residual ser misturada com a corrente de água principal.

Quando a pressão dentro do cone atinge a pressão de pilotagem de ar comprimido da válvula saída lateral, esta abre e permite que parte do fluxo secundário tratado seja devolvido à corrente de água principal. A válvula de purga ao ser acionada faz com que os resíduos sólidos maiores, que ficam depositados no fundo copado do cone, sejam devolvidos ao poço de água residual da EE.

Relativamente aos testes efetuados, foram realizados três tipos de medições do OD na água residual: na conduta principal sem injeção de oxigénio, na conduta principal com injeção de oxigénio pelo método tradicional, e após o tratamento no cone de oxigenação. A medição efetuada após a passagem pelo sistema de super oxigenação torna possível a determinação da quantidade de oxigénio que passa efetivamente para a água, assim como a eficiência do sistema.

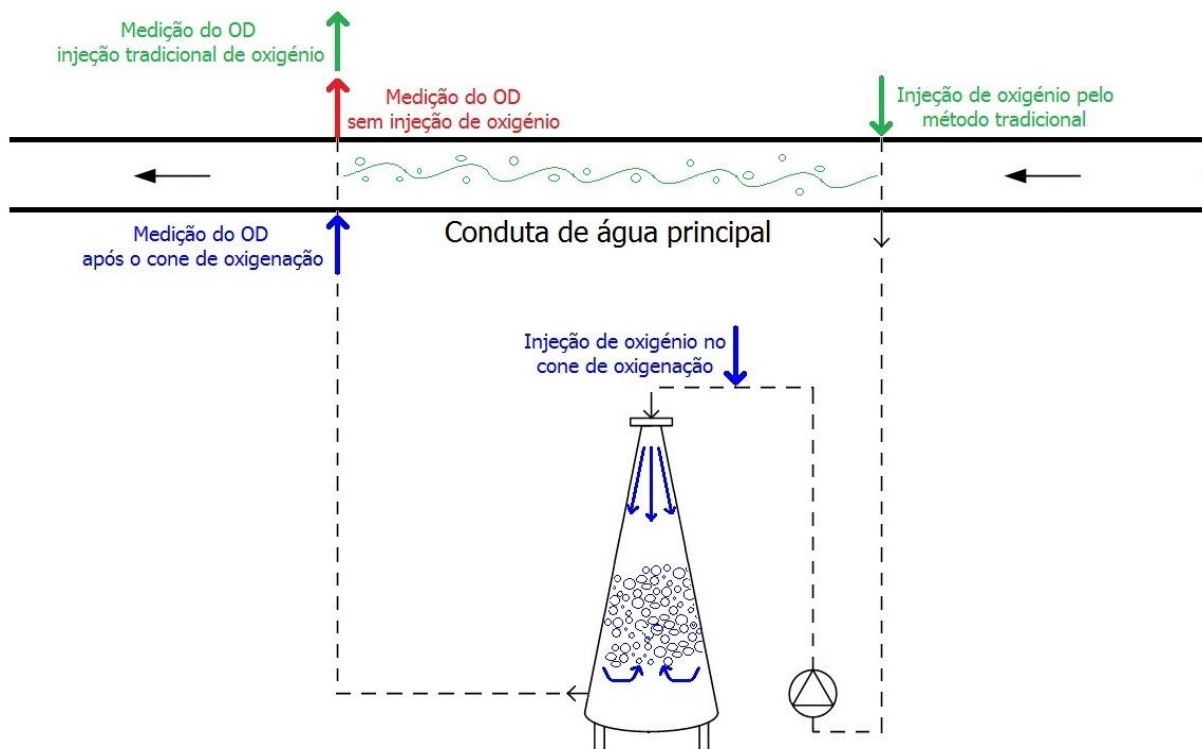


Figura 17 Representação esquemática das medições de OD realizadas na SIMRIA.

Para a medição do OD sem injeção de oxigénio, foram retiradas amostras diretamente da conduta principal da SIMRIA. As medições com injeção tradicional de oxigénio foram efetuadas com caudais de 60, 120 e 180 L min⁻¹ de oxigénio. Estes caudais foram também utilizados no sistema de super oxigenação e as medições do OD foram realizadas à saída do cone, mais concretamente antes da entrada da água na conduta principal.

Todas as medições foram efetuadas com o auxílio de uma placa de agitação, e de um medidor Oxi 340i, provido de um eletrodo de OD CelloX 325 WTW. As especificações do medidor e do eletrodo encontram-se no Anexo 2.

4.3.2 Membrana plana

As experiências foram decorridas no departamento de Engenharia Química, na FEUP. O líquido usado nas experiências foi água desgaseificada, previamente fervida e reservada em atmosfera de azoto, para garantir a inexistência de contacto com o oxigénio. O gás utilizado foi oxigénio puro proveniente da rede de gases do laboratório. A Figura 18 diz respeito ao esquema da instalação experimental do módulo de membrana construído.

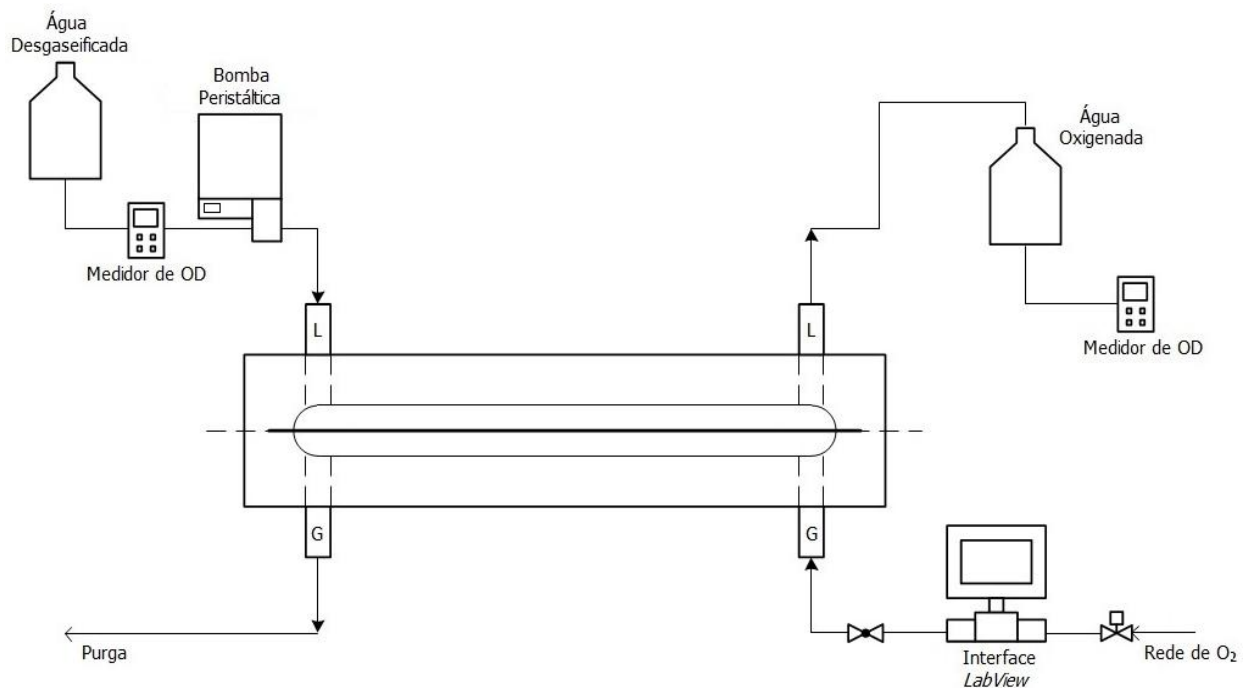


Figura 18 Representação esquemática do funcionamento da membrana plana.

A água desgaseificada entra no módulo com a ajuda de uma bomba peristáltica. Foram realizados quatro ensaios com velocidades de 10, 20, 30 e 40 rpm, respetivamente. Foram ainda efetuadas medições do volume de saída de água para o cálculo do caudal de líquido.

A pressão, temperatura e caudal de entrada de oxigénio foram controlados por uma interface de aquisição de dados do programa *LabView*. O oxigénio que não foi dissolvido na água desgaseificada foi encaminhado para uma etapa de purga, de modo a ser tratado antes de ser libertado para a atmosfera.

Para efeitos de cálculos, foram efetuados dois tipos de medições do OD: na água de entrada e de saída do módulo de membranas. A medição do OD na água de entrada foi realizada antes do início da experiência. Cada ensaio foi realizado durante 20 minutos, pelo que a medição do OD na água de saída foi executada no final de cada experiência. O medidor e o eletrodo de OD utilizados foram os mesmos que os do sistema de oxigenação.

5 Resultados e Discussão

5.1 Cone de oxigenação

Como referido no capítulo anterior, foram efetuados três tipos de medições de OD. Para qualquer medição de OD existem erros associados, pelo que todas as amostras foram retiradas e analisadas nas mesmas condições.



Figura 19 Medição de OD das amostras retiradas de água residual.

Em todas as medições realizadas as amostras foram retiradas após 2 minutos do arranque da bomba da instalação. Seguidamente foram colocadas na placa de agitação e procedeu-se à leitura do OD.

Como o elétrico utilizado é de uso laboratorial, a leitura das amostras não foi realizada tendo em conta a salinidade da água residual. Assim, todas as leituras foram realizadas sem ser tido em conta o valor dos sólidos dissolvidos totais, pelo que todas as amostras apresentam o mesmo erro de medição. Caso a leitura tivesse sido realizada tendo em conta a salinidade da água residual, iria verificar-se um decréscimo dos valores do OD, dependendo da temperatura, visto que com presença de sais há uma diminuição do oxigénio existente nas águas. O erro associado à salinidade da água poderia ter sido evitado se fosse utilizada uma sonda de OD ao invés de um elétrico de laboratório.

O volume das amostras foi o mesmo, de 450 mL, e a posição do medidor suportado pela garra aquando a leitura manteve-se igual.

5.1.1 Determinação das necessidades de OD

Para a determinação das necessidades de oxigénio nas condutas de água residual deve ser tido em conta o tempo de retenção hidráulica das condutas, que é agravado pela elevada extensão das mesmas. Como referido no capítulo anterior, a estação elevatória de Cortegaça é constituída por uma conduta com um comprimento de 1617 m e com diâmetro de DN 400. O caudal de ponta da estação é de $518 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

O THR é calculado tendo em conta o caudal de ponta e as medidas da conduta, sendo L a extensão e R o raio da conduta, e é dado pela equação (5.1). Para o caso específico desta estação elevatória da SIMRIA, o THR apresenta um valor de 0,40 h.

$$THR = \frac{L \pi R^2}{Q_{\text{ponta}}} \quad (5.1)$$

A quantidade de OD consumido no trajeto da água residual, desde a conduta da estação elevatória até à ETAR, pode ser estimada através da multiplicação do THR por uma taxa teórica de consumo de oxigénio microbiano de $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Esta taxa foi obtida pela literatura [62], mas verificar-se-á adiante que esse valor está de acordo com o valor medido experimentalmente na EE de Cortegaça. O oxigénio consumido no trajeto da água ao longo da conduta é de $4,05 \text{ mg L}^{-1}$.

De modo a evitar a corrosão das condutas, a água residual à chegada da ETAR deve conter entre 2 a 3 mg L^{-1} de OD, que corresponde à quantidade mínima de oxigénio para evitar a formação do H_2S . [63]

Ao somatório das quantidades de OD acima mencionadas, deve ser retirado o valor de oxigénio que contém a água da EE, proveniente do efluente bruto. O valor de oxigénio dissolvido obtido corresponde à quantidade mínima de oxigénio que a água residual deve conter no início do seu trajeto. Para este caso, e considerando que a água residual não contém OD, essa quantidade mínima de OD, OD_{min} , irá corresponder a $7,05 \text{ mg L}^{-1}$.

Sabendo que o método de oxigenação não é capaz de dissolver na água a totalidade do oxigénio injetado, o caudal de oxigénio deve ser estimado tendo em conta a eficiência do processo. O caudal de oxigénio que deve ser injetado na água pode ser obtido pela equação (5.2).

$$Q_{\text{O}_2, \text{min}} = \frac{OD_{\text{min}} \times Q_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{Pureza}_{\text{O}_2} \times \varepsilon_{\text{injeção}}} \quad (5.2)$$

A pureza do oxigénio na injeção é de 85 %, e considera-se que 45 % do oxigénio que é injetado na conduta é efetivamente dissolvido na água. O caudal de oxigénio obtido corresponde a $3,70 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. No Anexo 3 são apresentados os cálculos acima efetuados.

5.1.2 Medições de OD

As amostras para a medição de OD no efluente à chegada da EE foram retiradas diretamente da conduta de água principal. Para tal, desligou-se a injeção de oxigénio. A medição de OD com injeção de oxigénio, quer pelo método tradicional quer pelo sistema de oxigenação, foi realizada para diferentes caudais de gás. As medições efetuadas encontram-se tabeladas no Anexo 4.

A Figura 20 diz respeito às medições do OD realizadas para os diferentes caudais de oxigénio e métodos utilizados.

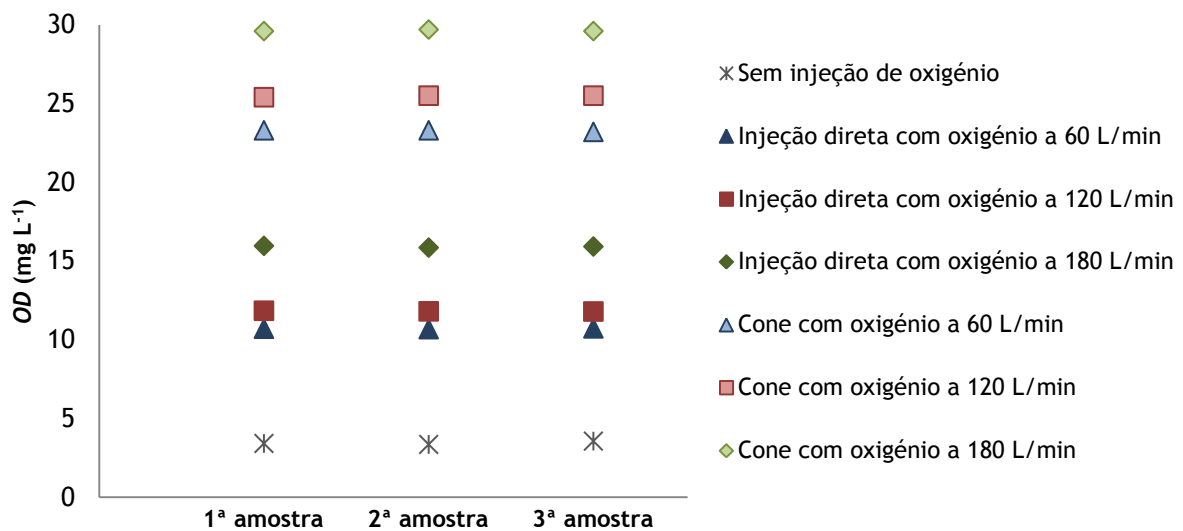


Figura 20 Medições de OD realizadas na água residual para os diferentes caudais de oxigénio.

Pode verificar-se que a água sem injeção de oxigénio apresenta valores de OD na ordem dos 3,44 mg L⁻¹.

Com a injeção de oxigénio pelo método tradicional pode verificar-se que para os caudais de 60 L min⁻¹ e de 120 L min⁻¹, as medições de OD apresentam valores bastante similares. No entanto, e como o caudal de 180 L min⁻¹ de oxigénio é utilizado apenas nos meses de Verão, pode concluir-se que durante os meses de Inverno pode ser utilizado um caudal mais baixo de oxigénio, uma vez que a pequena diferença de OD não irá afetar as condições aeróbias da água residual.

Relativamente às medições efetuadas após o tratamento pelo cone de oxigenação pode verificar-se que a água à saída do cone é bastante rica em OD. A Figura 21 traduz a evolução do aumento da quantidade de OD na água residual com a variação dos caudais de oxigénio injetado. Foram adicionados ao gráfico os valores da concentração de saturação do oxigénio na água, para as condições de temperatura e pressão em questão.

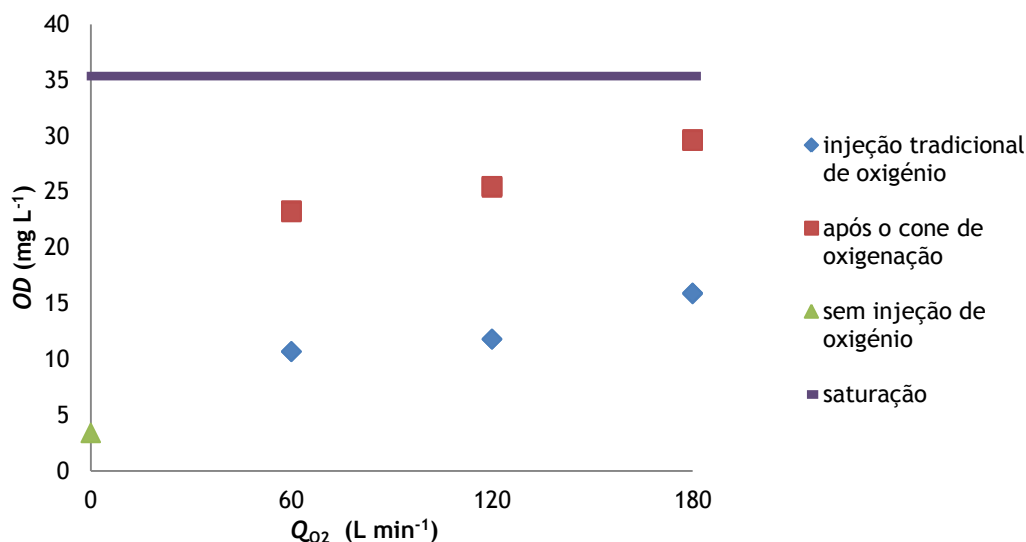


Figura 21 Variação do OD na água residual com o caudal de oxigénio injetado.

Comparando os dois métodos de injeção, pode-se então concluir que o método do cone de oxigenação apresenta os melhores resultados do aumento de oxigénio entre a água de entrada e a água de saída. Isto deve-se à turbulência promovida pela entrada de água e de gás, que faz com que o oxigénio se dissolva mais eficazmente na água. O aumento do oxigénio dissolvido na água residual para os dois métodos de injeção pode ser determinado através da equação (5.3):

$$Aumento\ OD = \frac{OD_{saída} - OD_{entrada}}{OD_{saída}} \times 100\% \quad (5.3)$$

Pode verificar-se que o método de injeção através do cone de oxigenação faz com que a água aumente o oxigénio dissolvido até 88 %, ao invés de 78 % obtidos pelo método de injeção direta.

É importante referir que a comparação entre o método de injeção tradicional e o cone de oxigenação não é direta, já que no primeiro caso a amostragem a seguir à injeção de oxigénio é realizada diretamente na conduta, ao passo que no segundo caso a amostragem é realizada na saída do cone, numa linha com um caudal de água muito menor. Tal facto deve-se à impossibilidade de introdução de uma picagem em carga suplementar a jusante do ponto de introdução de água proveniente do cone.

5.1.3 Determinação dos tempos de passagem

O tempo de passagem do oxigénio e da água pelo sistema varia dependendo do caudal de oxigénio injetado. No caso da injeção no cone de oxigenação, com um caudal de 60 L min⁻¹, e admitindo que a bomba se encontra a debitar o caudal máximo de água, o caudal volumétrico total a entrar no cone é calculado pela equação (5.4):

$$Q_{\text{entrada total}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{O}_2} \quad (5.4)$$

Uma vez que a pressão de injeção do oxigénio é de 3,5 bara, e o caudalímetro faz a leitura do caudal de gás nas condições PTN (pressão e temperatura normais), é necessário converter o caudal de oxigénio lido para a pressão de trabalho.

O caudal de entrada total para o caso da injeção de 60 L min⁻¹ de oxigénio é obtido por:

$$Q_{\text{entrada total}} = 36 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} + 3,6 \frac{\text{m}^3 \text{ bara}}{\text{h}} \times \frac{1}{3,5 \text{ bara}} = 37,03 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \quad (5.5)$$

O tempo de passagem pelo sistema, t , obtém-se pela divisão do volume total, V_{total} , pelo caudal de entrada total, dado pela equação (5.6). O volume das tubagens é bastante menor que o volume do cone de oxigenação, pelo que não será contabilizado no cálculo do tempo de passagem. No caso do tratamento no cone de oxigenação, o volume total irá corresponder ao volume do cone, que corresponde a 0,2 m³.

$$t = \frac{V_{\text{total}}}{Q_{\text{entrada total}}} = \frac{V_{\text{cone}}}{Q_{\text{entrada total}}} \quad (5.6)$$

O tempo de passagem para um caudal de 60 L min⁻¹ de oxigénio é de 19,44 s. Para os caudais de 120 e 180 L min⁻¹, os cálculos foram efetuados de forma análoga, e os tempos de passagem pelo sistema correspondem a 18,92 s e 18,42 s, respetivamente.

Para o método tradicional de injeção de oxigénio, o tempo de passagem pelo sistema diz respeito ao tempo que o oxigénio e a água demoram a percorrer o comprimento da conduta, entre o local da injeção de oxigénio e a válvula onde se retiram as amostras. O caudal de água a passar pela conduta principal foi o mesmo em todos os ensaios realizados, de 309,60 m³ h⁻¹. O caudal total que passa pela conduta é calculado de forma análoga ao caudal de entrada total no cone de oxigenação, pela equação (5.4), e depende do caudal de oxigénio que se encontra a ser injetado.

A conduta apresenta um diâmetro de DN 400 e uma extensão de 1 m desde entre a entrada da injeção do oxigénio até à picagem onde se retiram as amostras. Com estes dados é possível calcular o volume deste troço da conduta, V_{conduta} , sendo R_{conduta} e L_{conduta} o raio e a extensão da conduta de água residual.

$$V_{\text{conduta}} = \pi R_{\text{conduta}}^2 L_{\text{conduta}} = 0,13 \text{ m}^3 \quad (5.7)$$

O tempo de passagem, t , pode ser obtido pela equação (5.7), sendo que V_{total} irá corresponder ao volume do troço da conduta. Para os caudais de 60, 120 e 180 L min⁻¹ o tempo de passagem corresponde a 1,50 s, 1,50 s e 1,49 s, respetivamente.

Como referido anteriormente, as medições de OD realizadas para os dois métodos de injeção foram retiradas após 2 minutos de funcionamento do sistema. Os tempos de passagem

permitem verificar que aquando a extração da amostra ambos os sistemas se encontravam em equilíbrio.

5.1.4 Curvas de decaimento

A adição de oxigénio à corrente de água residual é necessária para manter as condições aeróbias da água, para que os microrganismos possam degradar a matéria orgânica, evitando a formação de H_2S e consequente mau odor. A injeção de oxigénio na corrente principal torna possível manter as condições aeróbias da água residual ao longo da conduta. No entanto, existe um consumo do oxigénio associado por parte dos microrganismos. O decréscimo da leitura de OD para cada amostra no decorrer do tempo reflete esse consumo.

As curvas de decaimento para os vários caudais de oxigénio injetado foram efetuadas pela medição dos valores de OD durante 15 minutos. De 30 em 30 segundos foi apontado o valor do OD lido pelo elétrodo. A Figura 22 diz respeito às curvas de decaimento dos três caudais de oxigénio utilizados pelos dois métodos de injeção retratados no estudo.

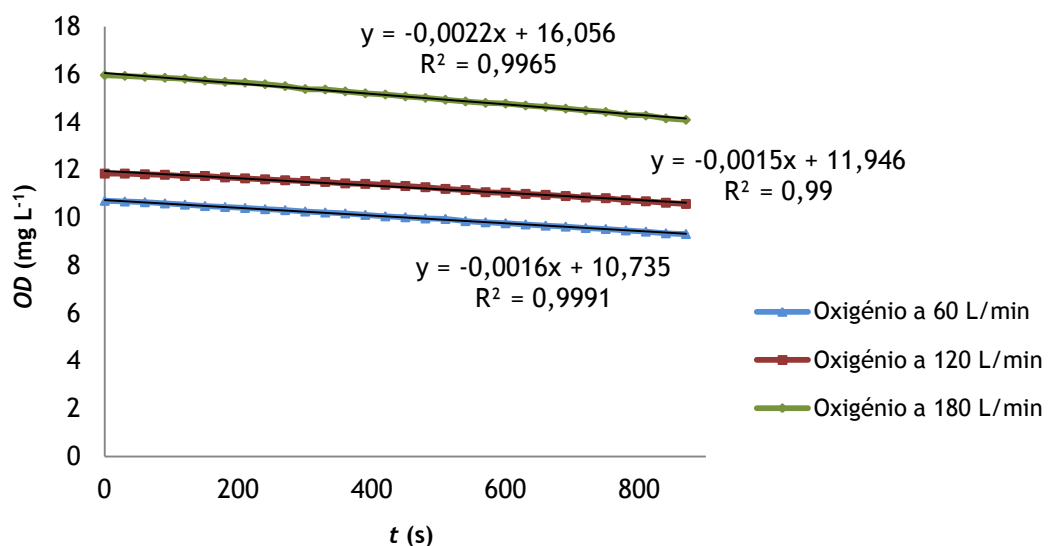


Figura 22 Curvas de decaimento dos três caudais de oxigénio injetado.

Como se pode verificar, as retas de ajuste apresentam declives bastante parecidos para os três caudais de oxigénio injetado. O declive de cada curva corresponde à taxa de consumo dos microrganismos que varia dependendo do caudal de oxigénio injetado. O sinal negativo deve-se ao facto de o OD estar a ser consumido no decorrer do tempo.

Para os caudais de 60, 120 e 180 L min⁻¹, obtiveram-se os valores de 0,09, 0,09 e 0,13 mg L⁻¹ min⁻¹, respetivamente.

5.1.5 Comparação dos métodos de injeção do oxigénio

O esquema ilustrado pela Figura 23 permite a visualização do trajeto da água desde a EE até à ETAR. A média dos valores de OD das amostras de água retiradas sem injeção de oxigénio é de $3,44 \text{ mg L}^{-1}$. Para o cone de oxigenação a operar com um caudal de oxigénio de 60 L min^{-1} a água apresenta uma quantidade média de $23,27 \text{ mg L}^{-1}$ de OD. Tendo em conta uma taxa de consumo de oxigénio pelos microrganismos de $0,17 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (valor retirado da literatura e próximo dos valores medidos experimentalmente na EE de Cortegaça), é possível estimar o consumo de oxigénio para estas condições.

$$\text{Consumo} = \text{taxa de consumo}_{\text{microrganismos}} \times THR \quad (5.8)$$

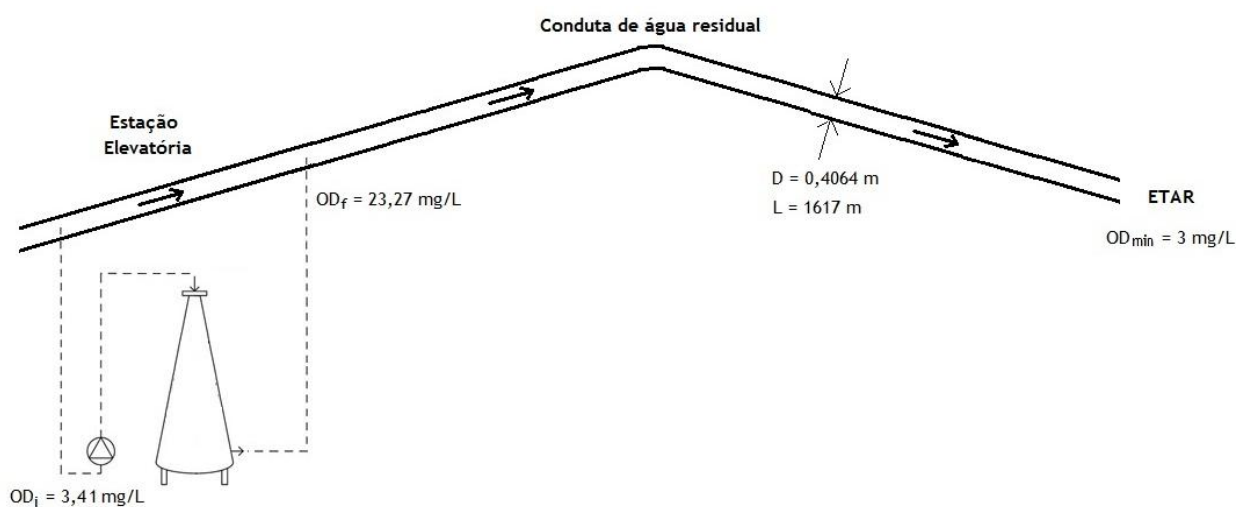


Figura 23 Trajeto da água residual desde a EE até à ETAR.

Para um caudal médio de $309,60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, o THR é de $0,68 \text{ h}$, pelo que o consumo dentro da conduta é de $6,77 \text{ mg L}^{-1}$. Tendo em conta que a água à chegada da ETAR deve conter no mínimo 3 mg L^{-1} de oxigénio, a água residual deve sair da EE com uma concentração mínima de oxigénio de $9,77 \text{ mg L}^{-1}$.

A Figura 24 diz respeito à diferença de OD existente na água residual entre a entrada e a saída do cone com o caudal de oxigénio injetado. Foi adicionada uma linha de tendência polinomial para cada método de injeção de oxigénio com o intuito de facilitar a análise do caudal de oxigénio mais indicado para as necessidades de OD de $9,77 \text{ mg L}^{-1}$ (correspondendo a um ΔOD de $6,36 \text{ mg L}^{-1}$).

Com base na curva de regressão dos dados experimentais, é possível verificar que para um ΔOD de $6,36 \text{ mg L}^{-1}$, o caudal de injeção de oxigénio necessário é $3,8$ vezes inferior com o sistema de super oxigenação quando comparado com o método de injeção direta na conduta. Para este caso específico, o caudal de oxigénio injetado pelo cone de oxigenação e pelo método de injeção direta é de aproximadamente 18 L min^{-1} e 68 L min^{-1} , respetivamente. A

poupança com a redução de caudal de oxigénio com o cone de oxigenação corresponde a $3,0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, que representa uma economia de oxigénio bastante significativa. É possível ainda averiguar que para diferenças de OD superiores a 13 mg L^{-1} , o método de injeção direta torna-se bastante dispendioso, visto que o caudal de oxigénio injetado teria de ser superior a 180 L min^{-1} . Seria portanto mais vantajoso utilizar o sistema de super oxigenação para elevadas quantidades de OD necessário na água de saída da estação elevatória.

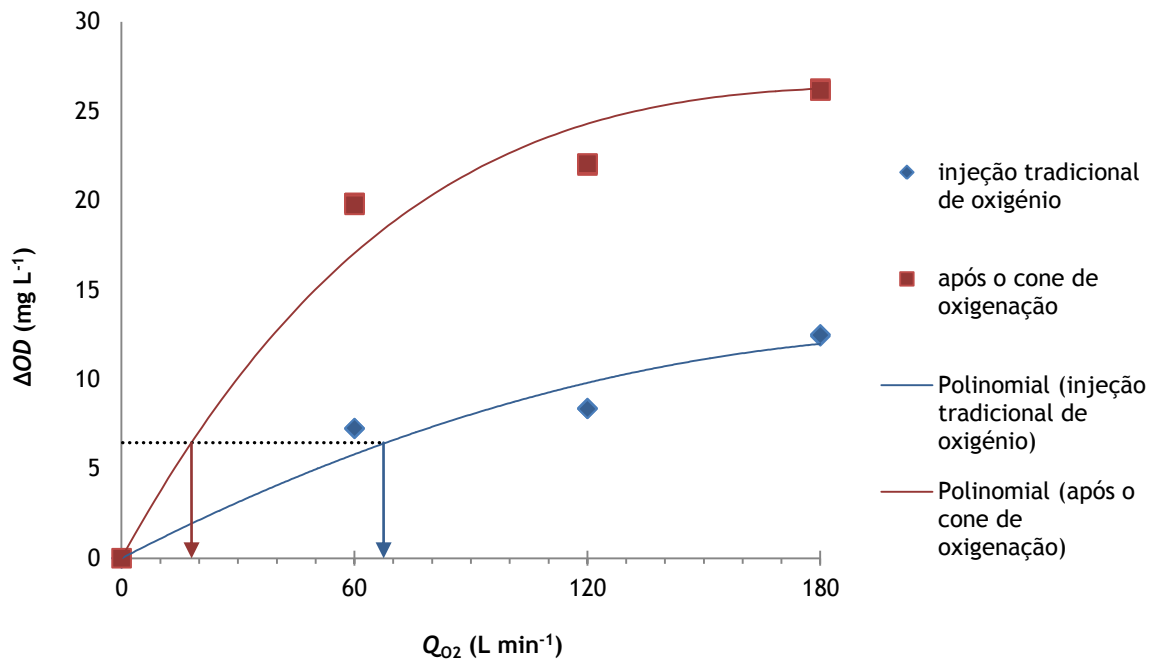


Figura 24 Caudais de oxigénio necessários para a diferença de OD de $6,36 \text{ mg L}^{-1}$.

O consumo energético específico para a produção contínua do oxigénio, $OPEX_{O_2}$, que inclui o sistema de VSA e um compressor, é de $0,6 \text{ kWh Nm}^{-3}$. Considerando que o preço por kWh é de $0,10\text{€}$, e que a economia com o uso do cone de oxigenação é de $1,8 \text{ kWh h}^{-1}$, significa que seriam economizados $0,18 \text{ € h}^{-1}$ (corresponde a 765 € ano^{-1} operando a 4250 h ano^{-1}). Por outro lado, a utilização do sistema de super oxigenação acarreta um custo extra, que corresponde ao consumo energético da bomba de água da instalação. A potência da bomba é de $5,5 \text{ kW}$ o que corresponde a um consumo de energia de 2338 € ano^{-1} , operando a 4250 h ano^{-1} , o que significa que há mais consumo energético com a utilização do sistema de super oxigenação. No entanto, esse custo extra é um valor aceitável quando comparado com os encargos anuais de manutenção e substituição dos equipamentos devido à corrosão.

É de realçar que para incrementos maiores de OD, a diferença entre os caudais de oxigénio necessários para a operação com os dois métodos é muito superior, favorecendo a aplicação do cone de super oxigenação. Tal se deve às limitações à transferência de oxigénio para a água pelo método tradicional, cuja curva apresenta um declive menor quando o incremento do oxigénio necessário aumenta.

Finalmente, definiu-se uma eficiência global do sistema, $\varepsilon_{\text{global}}$, que engloba a diferença de OD existente na água antes e depois da injeção de oxigénio por cada um dos métodos, com o caudal de água e com o caudal de oxigénio injetado, que é dada pela equação (5.9):

$$\varepsilon_{\text{global}} = \frac{\Delta OD \times Q_{\text{H}_2\text{O}}}{Q_{\text{O}_2}} \quad (5.9)$$

Esta expressão indica qual a percentagem do oxigénio injetado que foi efetivamente diluída na água da conduta.

Verifica-se que com o aumento do caudal de oxigénio injetado a eficiência global do sistema diminui, o que significa que nos estamos a aproximar de um limite a partir do qual a água fica saturada e não consegue dissolver mais oxigénio. Deve-se ter cuidado na comparação entre os valores da eficiência determinados para cada um dos métodos, já que não foi possível medir o OD nas mesmas condições devido a limitações de ordem técnica. No entanto, pode-se verificar que o método de injeção direta apresenta eficiências na ordem dos 55 %, ao invés do cone de oxigenação que apresenta eficiências na ordem dos 18 %. A determinação da eficiência dos dois métodos encontra-se no Anexo 5.

Pode então concluir-se que o sistema de super oxigenação consegue promover um maior aumento da quantidade de OD dissolvido na água e permite diminuir o consumo de oxigénio para a mesma necessidade de oxigénio na água residual. No entanto, apresenta uma eficiência global menor, visto que o caudal de água tratado dentro do cone é muito pequeno quando comparado com o caudal de água que passa na conduta principal da SIMRIA. Para aumentar essa eficiência dever-se-ia reduzir o caudal de oxigénio injetado no cone de oxigenação ou, em alternativa, aumentar o caudal de água.

5.2 Membrana plana

As medições de OD foram realizadas na água de entrada e na água de saída do módulo de membranas. Para cada ensaio foi selecionada uma velocidade na bomba peristáltica de alimentação de água, e o caudal de oxigénio injetado foi o mesmo em todos os ensaios, de $50,61 \text{ mL min}^{-1}$. As medições de oxigénio na água de saída do módulo foram realizadas para cada um dos caudais de alimentação de água, após 20 minutos do início de cada ensaio, como referido anteriormente.

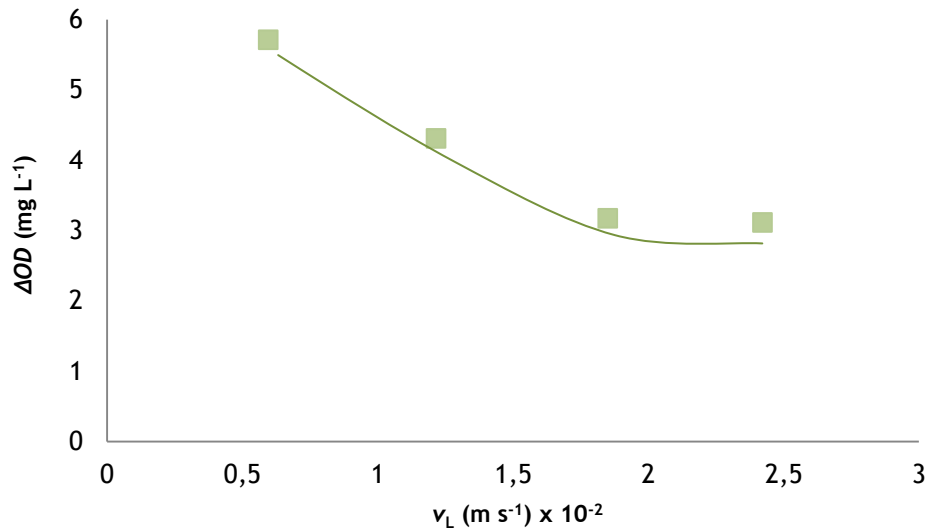


Figura 25 Diferença de OD entre a corrente de água de entrada e saída do módulo de membranas em função da velocidade de água de alimentação.

A Figura 25 mostra a diferença do OD entre a corrente de água de entrada e saída do módulo de membranas em função da velocidade de alimentação, relativa aos quatro ensaios realizados. Como se pode verificar, à medida que a velocidade da água aumenta, a diferença de concentração do OD na água de saída do módulo diminui. Isto significa que este processo é mais eficiente para caudais de água mais baixos, o que pode ser justificado com a diminuição do tempo de residência da água no módulo de membranas. Assim, é possível verificar que para velocidades superiores a $2 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ a quantidade de OD dissolvido na água encontra-se na gama dos 3 mg L^{-1} .

A pressão de operação da água e do oxigénio para cada ensaio encontrava-se na ordem de grandeza da pressão atmosférica. Devido ao facto do oxigénio da rede de gases ser praticamente puro, a pressão parcial do oxigénio corresponde à pressão de operação.

A solubilidade do oxigénio na água é favorecida com o aumento da pressão. No entanto, não foram realizados ensaios a pressão superior, pois a pressão do lado da água poderia aumentar proporcionalmente de forma a evitar o borbulhamento do oxigénio na água ou a passagem da água através da membrana.

5.2.1 Determinação do fluxo molar de oxigénio

O coeficiente de transferência de massa relativo ao modelo teórico utilizado foi obtido através das equações (3.9) a (3.14). As equações utilizadas são específicas para membranas planas.

Para a determinação do fluxo molar de oxigénio do modelo teórico, foram usadas as equações (3.15) e (3.16), que são específicas para membranas de fibras ocas, com geometria tubular. A

concentração da interface foi obtida através da lei de Henry, equação (3.17). Considera-se que a concentração de oxigénio na fase gasosa é constante no decorrer das experiências.

O fluxo molar de oxigénio correspondente a cada ensaio experimental foi obtido através da diferença de OD entre a entrada e a saída do módulo de membranas, ΔOD , pelo caudal de água no módulo membranar, Q_{H_2O} , dividido pela área de transferência de massa, A , que corresponde à área interfacial de contacto entre o gás e o líquido.

$$J_{O_2} = \frac{\Delta OD \times Q_{H_2O}}{A} \quad (5.11)$$

A Figura 27 diz respeito aos fluxos molares de oxigénio obtidos pelo modelo através dos ensaios experimentais, em função da velocidade da água à entrada do módulo de membranas. Como se pode verificar existe uma grande diferença entre os valores obtidos pelo modelo e pelos ensaios experimentais. A razão entre os valores experimentais e do modelo é cerca de 10, parecendo indicar a existência de um erro grosseiro, tal como conversão de unidades. Apesar da pesquisa realizada não foi possível encontrar a razão desta diferença e não foi possível repetir ensaios laboratoriais. Concluiu-se, no entanto, que a diferença não se deve à utilização de um modelo para geometria de fibra oca quando o sistema tem geometria planar. Todos os cálculos relativos ao módulo de membrana plana encontram-se no Anexo 6.

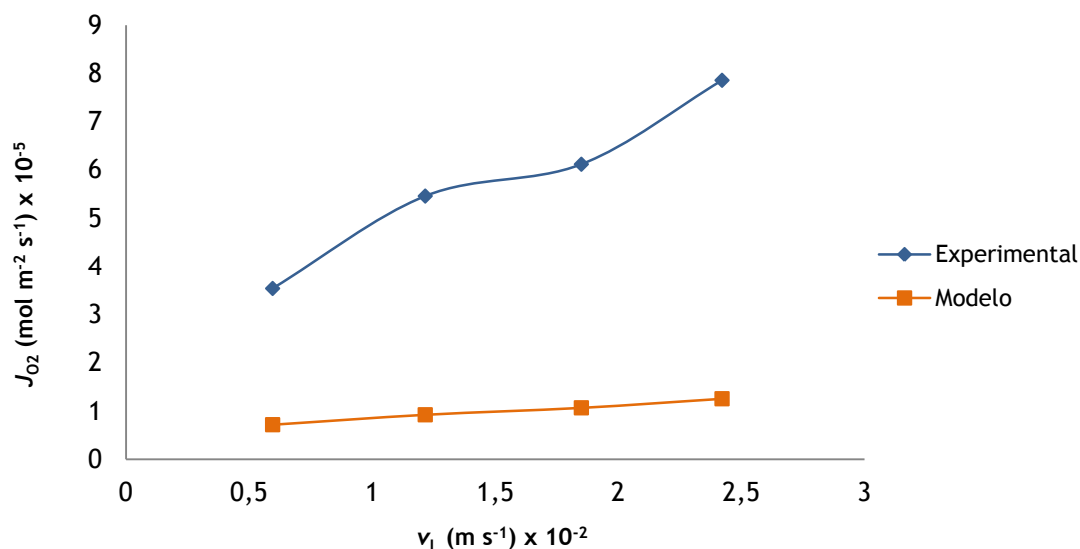


Figura 26 Fluxos molares de oxigénio em função da velocidade de líquido.

5.2.2 Dimensionamento de um módulo de membranas maior

Após uma ampla pesquisa das empresas que produzem membranas de PTFE para aplicações industriais selecionou-se a empresa Ecologix Technology. Esta empresa fabrica vários tipos de membranas para aplicações que envolvem o tratamento de águas residuais. [64]

Optou-se por um módulo de fibras ocas constituído de PTFE, o EcoFlon, adequado a correntes com resíduos sólidos provenientes das águas residuais. Este módulo de membranas apresenta alta durabilidade e elevada resistência à maioria dos químicos agressivos utilizados na limpeza de resíduos. Outra característica importante deste módulo é a sua área de superfície, que para aplicações de tratamento de águas residuais constitui uma maior produtividade, logo uma maior eficiência. Na Tabela 1 encontram-se as características do módulo de membranas selecionado.

Tabela 1 Características do módulo de membranas de fibras ocas.

País de fabrico	Estados Unidos da América
Tamanho dos poros	0,1 μm
Temperatura máxima de operação	40 °C
Gama de pH	6-8 com arejamento das lamas ativadas
Fluxo molar	0,2-0,75 $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{dia}^{-1}$
Ciclo de operação	Permeado: 9 minutos Lavagem: 1 minuto

Entre os modelos fabricados, optou-se pelo modelo MK12-1000, constituído por fibras ocas, que apresenta um diâmetro total de 0,16 m e comprimento 1,5 m. O fluxo de gás que pode passar através das fibras corresponde a $52,1 \times 10^{-2} \text{ L min}^{-1} \text{m}^{-2}$, com uma área membranar de $14,4 \text{ m}^2$. A Figura 27 ilustra o módulo de fibras ocas em questão.



Figura 27 Módulo de membrana de fibras ocas de PTFE, MK12-1000.

Através dos ensaios experimentais é possível verificar que o fluxo médio que passa através da membrana plana é de $7,7 \times 10^{-2} \text{ L min}^{-1} \text{m}^{-2}$, com uma área de membrana plana de $1,5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$.

O caudal de oxigénio que passa através das fibras ocas do módulo, pode ser obtido pela multiplicação do fluxo pela sua área e corresponde a 450 L min^{-1} . Comparando este valor com o caudal da corrente principal de água da SIMRIA, verifica-se que o novo módulo projetado é bastante pequeno. No entanto, e como não existe nenhum modelo maior para o caudal necessário, teria que se fabricar um módulo com

medidas específicas, ou adicionar vários módulos para operar em conjunto. Não foi possível obter o custo de venda para nenhum módulo de membrana, uma vez que a Ecologix Technology ainda não respondeu aos pedidos de cotação.

6 Conclusões

A utilização do oxigénio em estações de tratamento de águas tem vindo a ser um método cada vez mais utilizado para a redução de maus odores e corrosão das condutas. Ao promover as condições aeróbias da água residual, evita-se a formação de H_2S , o que leva a uma redução dos problemas de corrosão. Os gastos de substituição de caixas de visita e manutenção das estações de tratamento de águas são bastante elevados quando comparados com a aquisição de um sistema de oxigenação. Torna-se então vantajoso injetar oxigénio na conduta de água residual.

O sistema de oxigenação projetado apresenta diversas vantagens face à injeção direta de oxigénio na conduta, sendo que a mais relevante é a possibilidade de atingir níveis de OD próximos da saturação através da implementação de um reciclo externo à conduta, onde a transferência do oxigénio é realizada de uma forma mais eficiente dentro do cone. Este é um método pouco invasivo, de fácil instalação, que requer apenas duas picagens em carga (uma para captar a água e a outra que devolve a água super oxigenada para a conduta). Os resultados mostraram que o cone de oxigenação permite a utilização de um menor caudal de oxigénio para as mesmas necessidades de OD, que levam a uma redução de custos energéticos de produção do oxigénio. A versatilidade deste equipamento faz com que possa ser utilizado não só em estações de tratamento de águas, mas também em pisciculturas, ou em outras aplicações industriais que envolvam o aumento de OD na água.

O cone de oxigenação apresenta um aumento de OD na água de 88 % face aos 77 % obtidos pelo método de injeção direta de oxigénio. No entanto, para o caso específico desta estação elevatória, verifica-se que a injeção direta na conduta é suficiente para as necessidades de OD da água residual. É importante referir que este trabalho deparou-se com uma série de limitações de ordem técnica que não permitiram uma comparação direta entre os dois métodos de injeção (injeção tradicional e com cone de oxigenação). As limitações são apresentadas mais à frente.

A membrana plana desenvolvida mostrou-se bastante eficiente na oxigenação de águas, e apresenta um aumento de OD na água de 62 %. Com a construção do módulo de membranas à escala laboratorial foi possível determinar o tamanho ideal de um módulo de membranas maior para a aplicação em elevados caudais de água.

Com base neste estudo, a Sysadvance conta agora com um novo equipamento que após a introdução de melhorias ao nível do sistema de controlo, poderá fazer parte da linha de produtos para fornecimento de oxigénio. Este sistema poderá ser acoplado a um PSA,

tornando a empresa mais competitiva no setor de tratamento de águas, onde o oxigênio líquido lidera o mercado.

6.1 Objetivos realizados

No decorrer desta dissertação foram levados a cabo os seguintes objetivos:

- Projetar e desenvolver uma unidade de super oxigenação de águas;
- Desenvolver um módulo de membranas para a oxigenação de águas à escala laboratorial;
- Proceder ao levantamento das patentes existentes das duas tecnologias de oxigenação de águas;
- Arranque experimental do sistema de oxigenação e estudo do desempenho do mesmo;
- Dimensionar um módulo de membranas maior e adequado a caudais de água superiores.

6.2 Outros trabalhos realizados

Ainda com vista à oxigenação de águas residuais, foi elaborado um projeto de dimensionamento da capacidade de produção de oxigênio para uma unidade PSA contentorizada a instalar numa estação elevatória da SIMRIA. O oxigênio deverá ser injetado em duas condutas de água residual paralelas. As necessidades de oxigênio para as condutas de água residual foram determinadas tendo como base uma folha de cálculo preparada no âmbito deste estudo.

6.3 Limitações e trabalho futuro

Inicialmente estava previsto testar o cone de oxigenação numa piscicultura. No entanto, por motivos alheios à Sysadvance, e para não pôr em risco a produção (risco de embolia em caso de super oxigenação), decidiu-se optar pelo teste numa EE.

O funcionamento eficaz do sistema de oxigenação projetado tem como pressuposto o funcionamento contínuo da bomba de água da instalação. No entanto, o filtro de sólidos da conduta principal de água da SIMRIA encontra-se desativado, pelo que existem bastantes resíduos sólidos na água, entre os quais têxteis de grande dimensão. A existência deste tipo de resíduos causa a obstrução da bomba de água, que precisa de ser desobstruída para o

sistema funcionar corretamente. Futuramente deverá ser encontrada uma solução para este problema, explorando a colocação de um filtro especial na entrada de água antes da bomba.

Verificou-se que após alguns minutos de funcionamento, em algumas circunstâncias, o cone acumula ar no seu interior, pelo que deve ser contemplada a instalação de uma válvula de segurança no topo do cone. Esta válvula deve permitir a saída de apenas ar do cone de oxigenação e não de água.

Durante os ensaios decorridos na EE da SIMRIA foi possível verificar que após o ciclo de injeção de 7 minutos, a água sai do cone pela diferença de pressão existente entre a válvula lateral e a conduta da estação. De modo a garantir que o cone continua com água enquanto o sistema se encontra parado, deverá ser instalada na válvula *pinch* uma linha de pilotagem extra, ajustada para uma pressão superior.

Relativamente à membrana plana, para uma futura repetição dos ensaios laboratoriais, deve substituir-se a bomba peristáltica por uma bomba que introduza um caudal constante de água, visto que o movimento da bomba causa oscilações na membrana de *teflon* utilizada.

Referências

1. *Origin of the Earth's Atmosphere.* Disponível em: http://www.ux1.eiu.edu/~cfjps/1400/atmos_origin.html. Acedido em outubro de 2014.
2. Buttner, J.K., et al, *An Introduction to Water Chemistry in Freshwater Aquaculture.* Aquaculture Center, University of Massachusetts, 1993.
3. Neospark. *Water quality and Water quality Management in Aquaculture.* Disponível em: <http://www.neospark.com>. Acedido em outubro de 2014.
4. *Maintenance of Water Quality for Healthy Fish.* Veterinary Teaching Hospital, Colorado State University.
5. *Dissolved Oxygen for Fish Production.* Fisheries and Aquatic Sciences Department, Florida Corporate Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, 1992.
6. Emerson. *Dissolved Oxygen Measurement in Wastewater Treatment.* Disponível em: www.emersonprocess.com. Acedido em setembro de 2014.
7. *Ácido Sulfídrico.* Disponível em: <http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/acido-sulfidrico-h2s>. Acedido em outubro de 2014.
8. Sysadvance. Disponível em: <http://www.sysadvance.com>. Acedido em outubro de 2014.
9. Losordo, T.M., et al, *Recirculating Aquaculture Tank Production Systems: A Review of Component Options.* Southern Regional Aquaculture Center, 1999.
10. *Minnesota Water Works Operations Manual*, Chapter 11: Aeration. Minnesota Rural Water Association, 1994.
11. Kubitz, F., *Qualidade da Água na Produção de Peixes - Parte III (Final)*, Panorama da AQUICULTURA, Volume 8, nº 47, Brasil, 1998.
12. World, Water. *Oxygen Overhaul: How to Boost Efficiency of aeration Treatment Systems.* Disponível em: <http://www.waterworld.com/>. Acedido em dezembro de 2014.
13. *How Membranes Work - Separation of Nitrogen from the Air.* Disponível em: <http://igs-global.com/about-igs/our-technologies-includes-comparison/hollow-fiber-membrane/>. Acedido em novembro de 2014.
14. Gas, Linde. *Como os gases são produzidos - método criogénico.* Disponível em: http://www.linde-healthcare.com.br/international/web/lg/br/likelglgtbrnopro.nsf/docbyalias/hwhnopro_pro_production. Acedido em novembro de 2014.
15. Liquid, Air. *Separação dos gases do ar.* Disponível em: <http://www.airliquide.pt/pt/fundamentas-da-inertizacao/separacao-dos-gases-do-ar-1.html#.VF8ePmsVza>. Acedido em novembro de 2014.
16. Zhu, Y., et al, *Optimization of Cryogenic Air Separation Distillation Columns.* Department of Control Science and Engineering, Zhejiang University, China, 2006.

17. Vinson, D.R., *Air separation control technology*, 2006.
18. Grasy. *Flow chart of the adsorption oxygen generator*. Disponível em: <http://www.grasy.com/technologies/adsorption/>. Acedido em outubro de 2014.
19. Carreira, S., *Unidades de Geração de Oxigénio por PSA para uso medicinal - plano de implementação e certificação*. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009.
20. White, T.R., et al, *Vacuum swing adsorption for air fractionation*, Air Products and Chemicals, EP 0016558, 1980.
21. Vinci, B., Summerfelt, Steven, *Oxygenation*. The Freshwater Institute, Shepherdstown, Arizona, 2006.
22. Company, Praqua. *Low Head Oxygenator*. Disponível em: <http://www.praqua.com/products/oxygenation/low-head-oxygen>. Acedido em dezembro de 2014.
23. Strange, R.J., *Recirculation Aquaculture*, Chapter 17: Oxygenation. University of Tennessee, Department of Forestry, Wildlife and Fisheries, 2004.
24. Systems, Point Four *Operating Instruments: Pressurized Pack Column*. Disponível em: <http://pointfour.com/>. Acedido em dezembro de 2014.
25. Merik, Aqua. *Microbubble diffusers*. Disponível em: http://www.aquamerik.com/catalogue/produits.cgi?category=diffuseurs_microbulle&lg=eng. Acedido em dezembro de 2014.
26. Water, C. *Aspirators and Venturi Aerators*. Disponível em: http://www.clearwaterlakesandponds.com.au/aspirators_and_venturi_aerators. Acedido em dezembro de 2014.
27. Greenawalt, W.E., *Apparatus for treating liquids with gases*, US 1374500, 1921.
28. Greenawalt, W.E., *Apparatus for treating liquids with gases*, US 1579355, 1926.
29. Imhoff, K., *Aeration tank with submerged contact aerators*, US 1743550, 1930.
30. Fries, F., Sierp, F., Imhoff, K., *Aeration tank for sewage treatment by activated sludge*, US 1797147, 1931.
31. Ernst, B., *Apparatus for gasifying liquids*, US 3092678, 1963.
32. Speece, R.E., *Downflow bubble contact aeration apparatus and method*, US 3643403, 1972.
33. Kirk, B.S., Chappel, Raymond M., *Oxygenation*, US 4136023, Airco Inc, 1979.
34. Mazewski, E.E., Petit, Peter J., Speece, Richard E., *Method for dissolving gas in liquid including pressurized bubble contactor in sidestream*, US 5538635, Envirex Inc., 1996.
35. Speece, R.E., *Gas dissolving apparatus and method*, US 6322055, Eco-Oxygen Technologies, 2001.
36. Speece, R.E., Clidence, David A., *Method and apparatus for control of a gas or chemical*, US 7320749, Eco-Oxygen Technologies, 2008.
37. Ahmed, T., Semmens, M. J., *Use of transverse flow hollow fibers for bubbleless membrane aeration*. Water Research, Volume 30, pages 440-446, 1996.

38. Miller, W.S., *Purification of water*, US 3405058, 1968.
39. Davies, D.S., *Carbon in membrane systems*, US 3490590, Dorr Oliver Inc., 1970.
40. Uridil, J.E., *Process for treating sewage and other contaminated waters*, US 3580840, Litton Systems Inc., 1971.
41. Wang, Z., Wu, Z., Yin, X., & Tian, L., *Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: Membrane foulant and gel layer characterization*, Journal of Membrane Science, pages 238-244, 2008.
42. Lazeredes, H.A., *Aeration method*, US 7361274, Siemens Water Technologies, 2008.
43. Slegers, J., *Multiple membrane separation systems*, EP 0335647, Koch Membrane Systems Inc, 1990.
44. Benitez, J., *Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operations*. Wiley-Interscience, 2009.
45. Baehr, H.D., Stephan, Karl, *Heat and Mass Transfer*. Heidelberg, Springer-Verlag, Berlin, 2006.
46. Teixeira, J.A., Fonseca, Manuela M., *Reactores Biológicos. Fundamentos e Aplicações*. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2007.
47. Campos, Â.F., *Estudo de transferência de massa em sistemas multifásicos numa coluna air-lift*. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2012.
48. Cardoso, P.S.P., *Transferência de massa em colunas de borbulhamento em sistemas bifásicos e trifásicos*. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2011.
49. Mena, P.M., *Mass transfer and hydrodynamics in multiphase systems*. Master Thesis, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.
50. Kawase, Y., Halard, B., Moo-Young, M., *Theoretical prediction of volumetric mass transfer coefficients in bubble columns for Newtonian and non-Newtonian fluids*, Chemical Engineering Journal, Volume 42, pages 1609-1617, 1987.
51. Montes, F.J., Galán, M. A., Cerro, R. L., *Mass transfer from oscillating bubbles in bioreactors*, Chemical Engineering Journal, Volume 54, pages 3127-3136, 1999.
52. Martin, M., Montes, Francisco J., Galán, Miguel A., *Mass transfer from oscillating bubbles in bubble column reactors*. Chemical Engineering Journal, Volume 151, pages 79-88, 2009.
53. Dindore, V.Y., Brilman, D.W.F., Versteeg, G.F., *Hollow fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor*. Chemical Engineering Science, Volume 60, pages 467-479, 2004.
54. Phattaranawik, J., Leiknes, T., Pronk, W., *Mass transfer studies in flat-sheet membrane contactor with ozonation*. Journal of Membrane Science, Volume 277, pages 153-167, 2005.

55. Murder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Center of Membrane Science and Technology. Kluwer Academic Publishers, University of Twente, The Netherlands, 1996.
56. Treybal, R.E., *Mass-Transfer Operations*, McGraw-Hill Chemical Engineering Series, International Student Edition, 1981.
57. Richard, T. *Calculating the Oxygen Diffusion Coefficient in Water*. Disponível em: <http://compost.css.cornell.edu/oxygen/oxygen.diff.water.html>. Acedido em janeiro de 2015.
58. Kumar, P.S., *Development and design of membrane gas absorption processes*. Ph.D. Thesis, University of Twente, The Netherlands, 2002.
59. Portugal, A.F., *Carbon Dioxide Removal from Anaesthetic Gas Circuits Using Absorbent Membrane Contactors*. Ph.D. Thesis, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009.
60. Munson, B.R., et al, *Fundamentals of fluid mechanics*. 6th Edition, John Wiley and Sons Inc, 2010.
61. Kantarci, N., Borak, F., Ulgen, K. O., *Bubble column reactors*. Process Biochemistry, Volume 40, pages 2263-2283, 2004.
62. Clidence, D., Shissler, David, *Elimination of odor and hydrogen sulfide gas by superoxygenation of the bluebird force main in Laguna Beach, California*. WEF/A & WMA Odors and Emissions, pages 815-825, 2008.
63. Chemtrade. *Technical Bulletin: Wastewater - Control of H₂S Odors in Wastewater Systems with GenClear N*. 2014 Disponível em: <http://www.generalchemical.com/>. Acedido em janeiro de 2015.
64. Technology, Ecologix. Disponível em: <http://www.ecologix.com/>. Acedido em janeiro de 2015.

Anexo 1 Especificações da bomba de água

A Tabela 2 diz respeito às especificações da bomba de água utilizada no sistema de oxigenação. A curva específica da bomba encontra-se representada na Figura 28.

Tabela 2 Características da bomba de água utilizada.

Modelo	Pentax CM32 - 200B
Potência (kWh)	5,5
Amperagem (A)	14,2
Dimensões (mm)	615 x 310 x 460
Peso (kg)	63
Q (m ³ h ⁻¹)	6 - 36

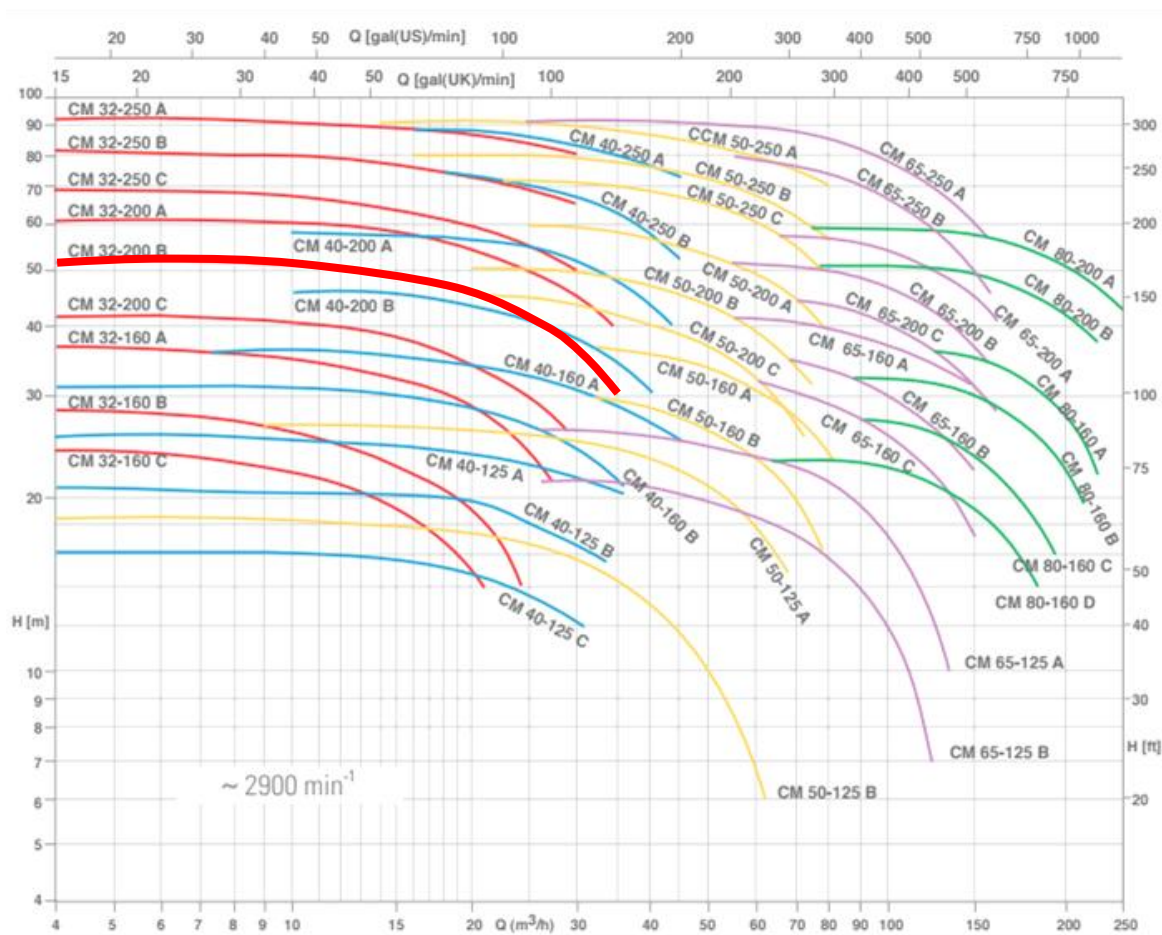


Figura 28 Curva caraterística da bomba de água do sistema de oxigenação.

Anexo 2 Especificações do eletrodo de OD

A Tabela 3 diz respeito às especificações do medidor e do eletrodo utilizados nas medições do oxigênio dissolvido de todas as amostras retiradas do cone de oxigenação e da membrana plana.

Tabela 3 Características do medidor e eletrodo de OD utilizados.

Medidor	Modelo	Oxi 340i 2B30-011
	Marca	Wissenschaftlich - Technische Werkstätten GmbH
Elétrodo	Modelo	CellOx 325
	Marca	Wissenschaftlich - Technische Werkstätten GmbH
	Erros de leitura do oxigênio	$\leq 0,5\%$ do valor medido ± 1 casa decimal
	Erros de leitura da temperatura	$\leq 0,1$ K ± 1 casa decimal

Anexo 3 Necessidades de oxigénio na conduta

A folha de cálculo utilizada para o cálculo nas necessidades de oxigénio na conduta encontra-se representada pela Figura 29.

Determinação do caudal de oxigénio necessário para estações elevatórias							
Diâmetro conduta (m)		Comprimento conduta (m)					
DN 400		1617					
0,4064							
Q ponta (m³/h)	THR (h)	OD consumido na conduta (mg/L)	incremento do OD na injeção (mg/L)	OD após injeção (mg/L)	Q injectado O₂ (L/h)	Q total O₂ (m³/h)	Q total O₂ (L/min)
518	0,40	4,05	3,64	7,05	3702,84	3,70	61,71
Taxa de consumo bacteriológico	10	mg/L/h					
OD antes da injeção	3,41	mg/L					
OD _{min} na ETAR	3,00	mg/L					
Eficiência injeção _{min}	45	%					
Pureza O₂	85	%					
Dados para o cálculo de Q O2							
ρ O₂ (NPT) g/L	1,331						

Figura 29 Determinação das necessidades de oxigénio para condutas de água residual.

Anexo 4 Medições de OD efetuadas

Na Tabela 4 encontram-se as medições de oxigénio dissolvido relativas às amostras retiradas na estação elevatória da SIMRIA. Foram efetuados três tipos de medições: na água residual sem injeção de oxigénio, na água residual com a injeção direta de oxigénio na conduta, e na água residual após o tratamento pelo cone de oxigenação.

Tabela 4 Medições de OD realizadas na SIMRIA.

Medição do OD	Q_{O_2} (L min ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	T _{amostra} (°C)
sem oxigénio	0	3,41	14,70
		3,35	14,70
		3,56	15,60
injeção tradicional de oxigénio	60	10,70	14,50
		10,67	14,50
		10,72	14,60
	120	11,84	15,60
		11,80	16,00
		11,79	14,90
	180	15,96	15,80
		15,85	15,40
		15,92	15,70
após o cone de oxigenação	60	23,30	15,80
		23,30	15,90
		23,20	15,90
	120	25,40	15,90
		25,50	15,70
		25,50	15,70
	180	29,60	15,90
		29,70	15,80
		29,60	15,80

Anexo 5 Cálculos relativos ao sistema de oxigenação

Na Figura 30 encontra-se a folha de cálculo utilizada para a determinação da eficiência global dos dois métodos de injeção de oxigénio.

	A	B	C	D	E	F	G	H
2		Injeção Tradicional de Oxigénio						
3		Q O ₂ (L/min)	COL ₂ (mg/L)	CL ₂ (mg/L)	T (°C)	ΔO ₂ (mg/L)	ε _{global} (%)	Aumento de OD (%)
4		60	3,41	10,70	14,50	7,29	55,42	68,13
5		60	3,35	10,67	14,50	7,32	55,64	68,60
6		60	3,56	10,72	14,60	7,16	54,43	66,79
7		120	3,41	11,84	15,60	8,43	32,04	71,20
8		120	3,35	11,80	16,00	8,45	32,12	71,61
9		120	3,56	11,79	14,90	8,23	31,28	69,80
10		180	3,41	15,96	15,80	12,55	31,80	78,63
11		180	3,35	15,85	15,40	12,50	31,67	78,86
12		180	3,56	15,92	15,70	12,36	31,32	77,64
13								
14								
15		Após o Cone de Oxigenação						
16		Q O ₂ (L/min)	COL ₂ (mg/L)	CL ₂ (mg/L)	T (°C)	ΔO ₂ (mg/L)	ε _{global} (%)	Aumento de OD (%)
17		60	3,41	23,30	15,80	19,89	17,58	85,36
18		60	3,35	23,30	15,90	19,95	17,63	85,62
19		60	3,56	23,20	15,90	19,64	17,36	84,66
20		120	3,41	25,40	15,90	21,99	9,72	86,57
21		120	3,35	25,50	15,70	22,15	9,79	86,86
22		120	3,56	25,50	15,70	21,94	9,70	86,04
23		180	3,41	29,60	15,90	26,19	7,72	88,48
24		180	3,35	29,70	15,80	26,35	7,76	88,72
25		180	3,56	29,60	15,80	26,04	7,67	87,97

Figura 30 Eficiência global dos dois métodos de oxigenação.

56

Figura 31 Cálculos relativos ao módulo de membrana plana.

